



**INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA**

**Escola Superior Agrária**

**Mestrado em Engenharia do Ambiente**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE LAMAS RESIDUAIS DO  
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO NA  
FITOESTABILIZAÇÃO DE SOLOS AFETADOS POR ATIVIDADES  
MINEIRAS**

**CLÁUDIA BARROS FERREIRA**

**BEJA**

**2016**

**INSTITUTO POLITÉCNICO DE BEJA**

**Escola Superior Agrária**

**Mestrado em Engenharia do Ambiente**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE LAMAS RESIDUAIS DO  
TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO NA  
FITOESTABILIZAÇÃO DE SOLOS AFETADOS POR ATIVIDADES  
MINEIRAS**

Dissertação de Mestrado, desenvolvida em colaboração com as empresas ALMINA (Aljustrel) e “Águas Públicas do Alentejo” (AgdA), apresentada na Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja para a obtenção do grau de mestre

**Elaborado por:**

**Cláudia Barros Ferreira**

**Orientado por:**

**Doutora Paula Alvarenga**

**Beja**

**2016**

## Agradecimentos

---

Este espaço é dedicado aqueles que deram a sua contribuição não só para que esta dissertação fosse concretizada, mas bem como todo o mestrado.

Os principais “prejudicados” com esta minha dissertação foram o Emanuel e as minhas filhotas Maria Leonor e Maria Helena. A ele, e antes de qualquer um outro, devo o profundo agradecimento pelo modo como me ajudou, pelo modo como me apoiou e acompanhou ao longo desta árdua e custosa caminhada. Sempre que necessário soube aconselhar e soube criticar, como sempre e em tudo desde que entrou na minha vida. Pelas alegrias, momentos felizes, desânimos, angústias e essencialmente pela compreensão, à minha Leonor. A ela, as minhas maiores desculpas pelas lágrimas derramadas sempre que a mãe passava todo o tempo no “tador” (computador) e não a brincar e a mimá-la como devia. Muito obrigado pela compreensão, pois apesar dos seus tenrinhos três anos é das pessoas mais compreensivas que conheço. À minha Helena, o meu mais recente projeto nascida a 12 de junho, obrigado filhota por seres o anjo que me alumiou na parte final deste trabalho.

À minha família. Aos meus pais, António e Laurentina pela forma como me educaram e inculcaram a alegria de viver, a fazer tudo o melhor possível, a pensar positivo e a confiança e coragem necessárias para atingir os objetivos pretendidos por mais “ambiciosos” que sejam. “Se é isso que queres, é claro que consegues”. Aos meus irmãos, Filipa e Alexandre, pelo apoio infinito, paciência e claro por me ouvirem apesar dos quilómetros de distância.

Aos meus amigos, agradeço a compreensão que tiveram para comigo, por me ter “afastado” mais durante esta fase da minha vida, peço desculpa pelos jantares que faltei, mas prometo que compenso, e pelos telefonemas, mensagens e *emails* que por muitas vezes não fui capaz de retribuir atempadamente. As minhas sinceras desculpas e o meu muito obrigado!

À minha orientadora, Doutora Professora Paula Alvarenga pelo apoio e orientação disponibilizados na realização deste trabalho. A forma como orientou o meu trabalho, os conselhos e sugestões, além das palavras de ânimo que imprimia sempre que achava necessário foram marcos dominantes na realização desta dissertação. Estou grata também pela liberdade de ação que me permitiu, que foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal.

A todos os docentes do mestrado, sem esquecer um único, acreditem que ficam no meu coração com todo o carinho. Adorei ser vossa aluna e estou bastante grata ao meu destino por ter permitido que entrassem nele. Muito obrigado por tudo o que me ensinaram, não só a nível pedagógico, mas em todos os aspetos. Convosco cresci, aprendi e melhorei, tanto a nível profissional como pessoal.

Aos meus colegas de mestrado que sempre me apoiaram e ajudaram, sendo eu a mãezinha da turma. Muito obrigado pelos momentos de entusiasmo partilhados em conjunto.

Não posso esquecer a Márcia Furto, a D. Mariana Raposo e, em particular, a Clarisse Mourinha. Agradeço todo o apoio e ajuda às excelentes técnicas de laboratório que são. Clarisse o meu muito obrigado por toda a tua ajuda, principalmente, na reta final do presente trabalho.

Ao Eng.º Carlos Gueifão, responsável pela Estação de Tratamento do Roxo, e seus colaboradores, por toda a ajuda prestada.

Finalmente, gostaria de deixar os últimos agradecimentos: à Eng.<sup>a</sup> Vera Palma, à ALMINA e ao Eng.º Carlos Setas Pires. À Vera o meu muito obrigado pela ajuda, apoio e motivação que foram decisivos na escolha do tema da presente dissertação. À ALMINA, por consentir que a tese de mestrado e estágio decorressem nas instalações, permitindo, assim que eu estivesse perto do meu local de trabalho. Ao Eng.º Setas Pires, que apesar do mestrado não ser em Engenharia de Minas como tanto insistia, me apoiou na decisão e foi bastante compreensivo em todos os aspetos. Engenheiro, fica a promessa que o Doutoramento será em Engenharia de Minas.

O meu muito OBRIGADO a todos!



## Financiamento

---

A realização experimental deste trabalho foi possível com o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), pelo financiamento através do Projeto PTDC/AAC-AMB/119273/2010, da FCT, cofinanciado pelo FEDER, através do “Eixo I - Programa Operacional Fatores de Competitividade (POFC)” do QREN (COMPETE Refª: FCOMP-01-0124-FEDER-019330), e do projeto LIFE14 ENV/PT/000369 – “Management of biomass ash and organic waste in the recovery of degraded soils: a pilot project set in Portugal”, com financiamento do FEDER.



## Resumo

---

Pretendeu-se avaliar a aplicação de lamas produzidas na Estação de Tratamento de Água do Roxo, na fitoestabilização assistida de solos afetados por atividades mineiras, (mina de Aljustrel, Faixa Piritosa Ibérica), bem como estudar a utilização de *Agrostis tenuis* na revegetação do solo. Foi efetuada a caracterização físico-química das lamas e do solo, tendo-se verificado que a lama tem características neutras (pH 6,7) e um teor de matéria orgânica (MO) de 57,5% na matéria seca (MS), o que a torna interessante para a reabilitação deste tipo de solos degradados por atividades mineiras (reação ácida e concentrações elevadas em elementos traço), uma vez que pode aumentar o seu pH, melhorar as suas características nutricionais e reduzir a fração de metal biodisponível. Foi realizado um ensaio de incubação, com diferentes doses de lama (6, 12, 24, 48 e 96 t MS/ha), com e sem aplicação de cal ( $\text{CaCO}_3$  11 t MS/ha) de modo a testar o efeito da aplicação de distintas doses de lama nas propriedades do solo. A aplicação da dose mais elevada de lamas (96 t/ha), aumentou para o dobro o teor de MO do solo e diminuiu a sua salinidade. O aumento do pH do solo foi mais pronunciado com a aplicação simultânea de  $\text{CaCO}_3$  (pH 5,34), o que permitiu uma diminuição na fração biodisponível de metal (teor de Cu e Zn extraído por meio de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, diminuiu de 111,4 para 0,2 mg/kg MS e de 712,0 para 8,1 mg/kg MS, respetivamente). Mediante estes resultados foi delineada uma experiência de fitoestabilização assistida para este solo, em que as doses de lama a aplicar foram 48, 96 e 144 t lama MS/ha, tendo-se mantido a calagem do solo com  $\text{CaCO}_3$  (20 t MS/ha), e utilizado *A. tenuis* var. *Sibth*, uma planta descrita como adequada a uma estratégia de fitoestabilização assistida desses solos. Algumas das combinações testadas foram capazes de melhorar as características nutricionais do solo, diminuir a biodisponibilidade dos metais, e permitir o crescimento das plantas, o que foi impossível no solo não corrigido.

**Palavras-chave:** Atividade Mineira, Contaminação de Solos, Metais, Remediação de Solos, Resíduos Orgânicos, Fitorremediação.

## Abstract

---

It was intended to evaluate the application of sludge produced in Water Treatment Plant of Roxo on the assisted phytostabilization of soils affected by mining activities, (Aljustrel mine, Iberian Pyrite Belt) as well as study the use of *Agrostis tenuis* in soil revegetation. Was performed physico-chemical characterization of sludge and soil, and it was found that the sludge has neutral characteristics (pH 6,7) and a content of organic matter (OM) of 57,5% dry matter (DM), which makes it interesting for the rehabilitation of degraded soils by mining activities (acidic reaction and trace elements in high concentrations), since it can increase the pH, improve their nutritional characteristics and reduce bioavailable metal fraction. It conducted an incubation assay with different sludge doses (6, 12, 24, 48 and 96 t DM/ha) with and without lime application ( $\text{CaCO}_3$  11 t DM/ha) tested to see the effect of application of the different doses of sludge in the soil properties. The application of the highest dose of sludge (96 t/ha), doubled the OM content of the soil and decreased its salinity. The increase of soil pH was more pronounced with the simultaneous application of  $\text{CaCO}_3$  (pH 5,34), which permitted a reduction in bioavailable metal fraction (Cu and Zn content extracted by 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ , decreased 0,2 to 111,4 mg/kg DM and 8,1 to 712,0 mg/kg DM, respectively). Through these results we have outlined one assisted phytostabilization experience for this soil in which the sludge dosages applied were 48, 96 and 144 t sludge DM/ha, remained soil liming with  $\text{CaCO}_3$  (20 t DM/ha), and used *A. tenuis* var. *Sibth*, a plant described as suitable to an assisted phytostabilization strategy for these soils. Some of the combinations tested could improve the nutritional characteristics of the soil, decreasing the metal bioavailability, and allow the growth of plants, which was impossible in the soil uncorrected.

**Key-Words:** Mining Activity, Soil Contamination, Metals, Soil Remediation, Organic Waste, Phytoremediation.

# Índice Geral

---

Índice de Figuras.....	VIII
Índice de Tabelas.....	IX
Índice de Gráficos.....	X
Lista de Abreviaturas, Acrónimos e Siglas.....	XI

1	Introdução .....	1
2	Estado da arte .....	4
2.1	Considerações gerais.....	4
2.2	Contaminação das áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica.....	5
2.2.1	Contaminação de solos por metais pesados .....	6
2.2.2	Metodologias de avaliação da qualidade de solos .....	9
2.2.3	Estratégias de remediação de solos afetados por atividades mineiras .....	11
2.3	Fitorremediação .....	12
2.4	Valorização de resíduos.....	17
2.4.1	Resíduos orgânicos na correção orgânica de solos .....	17
2.4.2	Lamas residuais das estações de tratamento de água .....	18
2.5	Enquadramento legal .....	20
2.6	Impactos ambientais .....	22
3	Mina de Aljustrel.....	24
3.1	História .....	24
3.2	Enquadramentos .....	27
3.2.1	Geográfico .....	27
3.2.2	Geológico .....	27
3.2.3	Solo .....	29
3.2.4	Climatológico .....	30
4	Estação de Tratamento de Água do Roxo .....	31
4.1	Linha de tratamento de água .....	31
4.2	Enquadramento geográfico .....	33
5	Metodologias experimentais .....	34

5.1	Caracterização das lamas da ETA do Roxo .....	34
5.1.1	Objetivo .....	34
5.1.2	Metodologias a aplicar .....	34
5.1.3	Resultados esperados.....	34
5.2	Caracterização do solo proveniente da área mineira de Aljustrel .....	35
5.2.1	Objetivo .....	35
5.2.2	Metodologia a aplicar .....	35
5.2.3	Resultados esperados.....	35
5.3	Ensaio de incubação .....	36
5.3.1	Objetivo .....	36
5.3.2	Metodologia a aplicar .....	36
5.3.3	Resultados esperados.....	36
5.4	Ensaio em vaso .....	37
5.4.1	Objetivo .....	37
5.4.2	Metodologia a aplicar .....	37
5.4.3	Resultados esperados.....	38
6	Resultados e Discussão.....	39
6.1	Caracterização das lamas da ETA do Roxo .....	39
6.2	Caracterização do solo da área mineira de Aljustrel .....	41
6.3	Ensaio de incubação .....	43
6.4	Ensaio em vaso .....	46
6.4.1	Solo .....	46
6.4.2	Plantas.....	51
7	Conclusão .....	55
8	Bibliografia.....	59

## Índice de Figuras

---

Figura 1 – Mina do Lousal (Fonte: <a href="http://www.sulinforacao.pt">www.sulinforacao.pt</a> , 2016) .....	7
Figura 2 – Mina de São Domingos (Fonte: <a href="http://www.edm.pt">www.edm.pt</a> , 2016) .....	8
Figura 3 – Área mineira de S. João antes da recuperação (Fonte: <a href="http://www.edm.pt">www.edm.pt</a> , 2016) .....	9
Figura 4 – Miradouro e confinamento de escombreira após a recuperação (Fonte: <a href="http://www.edm.pt">www.edm.pt</a> , 2016) .....	9
Figura 5 – Tipos de fitorremediação e processamento (Fonte: <a href="http://www.aprenda.bio.br">www.aprenda.bio.br</a> , 2016) .....	12
Figura 6 – Antigas Instalações da Mina (Fonte: <a href="http://www.mun-aljustrel.pt">www.mun-aljustrel.pt</a> , 2016) .....	25
Figura 7 – Localização geográfica das minas de Aljustrel (Fonte: <a href="http://www.mun-aljustrel.pt">www.mun-aljustrel.pt</a> , 2016) .....	27
Figura 8 – Estratigrafia de Aljustrel (Fonte: Carvalho, 1971) .....	28
Figura 9 – Caracterização dos tipos de solo de Aljustrel (Fonte: <a href="http://www.mun-aljustrel.pt">www.mun-aljustrel.pt</a> , 2016) .....	29
Figura 10 – Estação de tratamento de água do Roxo, fotografia aérea (Fonte: <a href="http://www.correioalentejo.com">www.correioalentejo.com</a> , 2016) .....	31
Figura 11 – Linha de tratamento de água (Fonte: <a href="http://www.agda.pt">www.agda.pt</a> , 2016) .....	32

## Índice de Tabelas

---

Tabela 1 – Dosagens de LETA e $\text{CaCO}_3$ em campo e equivalentes em laboratório nos ensaios de incubação, a adicionar a 400g de solo.....	36
Tabela 2 – Dosagens de LETA e $\text{CaCO}_3$ em campo e equivalentes em laboratório nos ensaios em vaso, a adicionar a 3 kg de solo.....	37
Tabela 3 – Resultados da caracterização das lamelas da ETA do Roxo (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=3).....	39
Tabela 4 – Resultados da caracterização do solo da área mineira de Aljustrel (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=3) .....	41
Tabela 5 – Análise granulométrica de uma amostra de solo proveniente da área mineira de Aljustrel.....	42
Tabela 6 – Resultados dos ensaios de incubação, para matéria seca, pH, condutividade elétrica e matéria orgânica (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=3).....	43
Tabela 7 – Resultados dos ensaios de incubação, para os teores de metais totais (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=3).....	44
Tabela 8 – Resultados dos ensaios de incubação, para os teores de metais efetivamente biodisponíveis (EB) e potencialmente biodisponíveis (PB) (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=3) .....	44
Tabela 9 – Resultados da análise ao solo dos ensaios em vaso, para matéria seca (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=4).....	46
Tabela 10 – Resultados das análises ao solo dos ensaios em vaso, para os teores de metais efetivamente biodisponíveis (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=4) .....	51
Tabela 11 – Resultados das análises às plantas dos ensaios em vaso, para os teores de metais totais (valores médios, $\pm$ desvio padrão, n=4) .....	52
Tabela 12 – Concentração dos elementos potencialmente tóxicos nas plantas (média global dos resultados) (média $\pm$ desvio padrão, n=16); concentrações típicas encontradas na literatura para plantas contaminadas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001); e níveis máximos de tolerância para o gado bovino (National Research Council, 2005) .....	53
Tabela 13 – Resultados das concentrações dos metais totais para o solo e para as plantas; e fatores de acumulação desses mesmos metais (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=4) .....	53
Tabela 14 – Resultados das análises às plantas dos ensaios em vaso, para os macronutrientes principais (valores médios, $\pm$ desvio padrão, n=4).....	54
Tabela 15 – Resultados das análises às plantas dos ensaios em vaso, para os macronutrientes secundários (valores médios, $\pm$ desvio-padrão, n=4) .....	54

## Índice de Gráficos

---

Gráfico 1 – Efeitos no pH do tratamento do solo (média, $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, $P > 0,05$ ) .....	46
Gráfico 2 – Efeitos na condutividade elétrica do tratamento do solo (média, $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, $P > 0,05$ ) .....	47
Gráfico 3 – Efeitos na matéria orgânica do tratamento do solo (média, $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, $P > 0,05$ ) .....	47
Gráfico 4 – Efeitos do azoto total no tratamento do solo (média, $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, $P > 0,05$ ) .....	48
Gráfico 5 – Efeitos do P assimilável no tratamento do solo (média, $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, $P > 0,05$ ) .....	49
Gráfico 6 – Efeitos do K assimilável no tratamento do solo (média, $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, $P > 0,05$ ) .....	50
Gráfico 7 – Biomassa fresca das plantas no tratamento do solo (média, $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, $P > 0,05$ ) .....	51



## Lista de Abreviaturas, Acrónimos e Siglas

---

**AgdA** – Águas Públicas do Alentejo

**AMALGA** – Associação de Municípios Alentejanos para a Gestão do Ambiente

**CE** – condutividade elétrica

**DML** – desidratação mecânica das lamas

**EDM** – Empresa de Desenvolvimento Mineiro

**EDTA** – ácido etilenodiaminotetracético

**e.g.** – abreviatura do latim *exempli gratia*, significa “por exemplo”

**EB** – efetivamente biodisponível

**ETA** – estação de tratamento de água

**ETAR** – estação de tratamento de águas residuais

**FPI** – Faixa Piritosa Ibérica

**IGM** – Instituto Geológico e Mineiro

**IPMA** – Instituto Português do Mar e Atmosfera

**LAS** – alquilo benzenossulfonatos lineares

**LD** – limite de deteção

**LL** – linha líquida

**LETA** – lamas da estação de tratamento de água

**MO** – matéria orgânica

**MS** – matéria seca

**NPE** – nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados

**PAH** – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

**PB** – potencialmente biodisponível

**PCB** – compostos bifenilos policlorados

**PCDD/F** – policlorodibenzodioxinas/furano

**PERSU** – plano estratégico para os resíduos sólidos urbanos

**SNIRH** – Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos

**UFC** – Unidade formadora de colónias

**VMA** – valores máximos admissíveis



## 1 Introdução

Ao longo de vários séculos, a Faixa Piritosa Ibérica (FPI), uma província metalogénica mundialmente conhecida, tem sido alvo de intensa atividade extrativa no que diz respeito aos minérios de, cobre, zinco, chumbo, estanho, manganês, ferro e bário. São conhecidos cerca de 90 jazigos de sulfuretos maciços polimetálicos associados ao complexo vulcano sedimentar em Portugal e Espanha (Matos e Martins, 2006). Muitos destes jazigos encontram-se esgotados, alguns estão em exploração e outros ainda se encontram por explorar. Este importante espólio mineiro começou por ser explorado durante a época romana, foi intensamente explorado nos séculos XIX e XX, com continuidade até aos dias de hoje (Matos *et al.*, 2011). A atividade mineira mudou a paisagem e a cultura das áreas circundantes, deixando um raro património de arqueologia industrial que inclui exploração, poços abertos, sistemas industriais de processamento de minério, trilhas ferroviárias, etc. (Matos e Martins, 2006). Porém, deixou também um enorme legado de minas abandonadas ao longo da FPI sem qualquer tipo de planeamento ou implementação de programas de minimização dos impactos ambientais após o encerramento dos depósitos explorados (Matos e Martins, 2006).

Como resultado deste abandono, nesses locais existem escomboreiras, bacias de rejeitados e explorações a céu aberto completamente inundadas, que representam as maiores formas de se acumular resíduos provenientes da extração mineira e de drenagem ácida (Sánchez, 2008). Estas podem ter um elevado volume e extensão, com elevadas concentrações de metais/metaloídes, pH ácido e baixo teor em água disponível, matéria orgânica e nutrientes. A caracterização mineralógica e textural dos minérios da FPI, que é predominantemente a pirite de grão fino e com uma mineralização bastante reativa, favoreceu a oxidação e dissolução da pirite tendo como consequência a formação de efluentes mineiros de drenagem ácida (Sánchez, 2008). As drenagens ácidas representam um dos maiores problemas ambientais causados pelos depósitos de sulfuretos, pois apesar da atividade mineira já não existir a poluição dessas áreas abandonadas prevalece, devido a uma série de reações químicas e bioquímicas. Estas reações ocorrem quando a pirite e outros sulfuretos associados entram em contacto com a água e o oxigénio, originando contaminação (Nieto *et al.*, 2006).

A contaminação decorrente de tais despojos de minas não só afeta a qualidade da água das áreas circundantes, mas também pode causar a degradação do solo, aumentando os riscos ambientais nas imediações das explorações mineiras. Logo, os teores baixos de nutrientes e os teores elevados de elementos traço, potencialmente, tóxicos nos solos, limitam a sua qualidade, funções e capacidade para suportar vegetação. Então, estas áreas carecem de intervenção que permita a sua remediação e consequente revegetação (Fernández-Caliani *et al.*, 2009). Existem diferentes estratégias para a reabilitação de solos afetados por atividades mineiras. Nos últimos anos, tem sido explorada a possibilidade da redução do risco nas áreas contaminadas, controlando a exposição aos contaminantes, utilizando técnicas de estabilização *in-situ*. A

fitoestabilização assistida, que consiste na conjugação da imobilização *in-situ* dos metais, por incorporação de corretivos orgânicos e/ou inorgânicos, e subsequente revegetação desses solos, enquadra-se neste último grupo de técnicas, sendo considerada uma estratégia realista, “amiga” do ambiente e economicamente viável, especialmente para vastas áreas industriais, como áreas mineiras abandonadas (Alvarenga, 2009).

Por outro lado, a produção de resíduos orgânicos é bastante significativa, tornando-se imperativo encontrar alternativas que passem pela sua valorização em alternativa à simples deposição em aterro. A sua valorização permitirá contribuir para o cumprimento das metas de desvio do quantitativo de resíduos orgânicos para aterro, estabelecidas pelo PERSU 2020, importantes porque permitem a redução da emissão de gases com efeito de estufa, a produção de lixiviados menos contaminados no aterro, bem como o aumento do seu tempo de vida útil (Ferrão *et al.*, 2014). Um destino final muito importante para esses resíduos é a sua utilização na correção orgânica de solos, o que permitia: o aumento do teor em carbono orgânico nos solos, a reciclagem dos nutrientes neles existentes, e a melhoria da estrutura desses solos, o que, só por si só, contribuiria para o aumento da sua capacidade de retenção de água e arejamento.

As lamas resultantes do tratamento de água para consumo humano, ou seja, lamas provenientes de ETA são um exemplo deste tipo de resíduos orgânicos, sendo na sua grande maioria, encaminhadas para aterro. Contudo, devido às suas características químicas, são materiais com propriedades interessantes para serem considerados na correção orgânica de solos (Ippolito, 2012).

Tendo em consideração o exposto, o objetivo geral foi efetuar uma avaliação do uso de lamas produzidas na Estação de Tratamento de Água (ETA) do Roxo na fitoestabilização assistida de solos afetados por atividades mineiras, na área de influência da mina de Aljustrel.

Para atingirmos esta meta foi necessário delinear objetivos específicos, tais como:

- Efetuar a caracterização química das lamas da Estação de Tratamento de Água do Roxo (LETA) utilizando os parâmetros químicos indicados no Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de outubro, que enquadra a valorização agrícola de lamas de tratamento de águas residuais ou “similares”.
- Efetuar a caracterização dos solos provenientes da área afetada pela atividade mineira de Aljustrel, nomeadamente no que toca aos parâmetros diretamente relacionados com o estado nutricional desses solos e com a sua contaminação com metais e metalóides.
- Ensaio de incubação: estudar o efeito da aplicação de diferentes doses de LETA ao solo afetado por atividades mineiras (6, 12, 24, 48 e 96 t MS/ha), nomeadamente nas propriedades do solo: pH, condutividade elétrica (CE), matéria orgânica (MO), metais totais, metais efetivamente biodisponíveis (extratáveis com  $\text{CaCl}_2$  0,01 M) e metais potencialmente biodisponíveis (extratáveis com solução mistura de acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,01 M, pH 4,7), de modo a poder escolher as doses

de LETA que melhor se possam adequar a uma estratégia de fitoestabilização assistida desses solos.

- Ensaios em vaso: estudar o efeito da aplicação de diferentes doses de LETA, selecionadas nos ensaios de incubação (48, 96 e 144 t MS/ha), nas propriedades do solo e de uma planta adequada a uma estratégia de fitoestabilização assistida desses solos (*e.g. Agrostis tenuis*).
- Dar indicação de qual a melhor estratégia de valorização das lamas da ETA do Roxo na fitoestabilização assistida de solos com origem na zona afetada pela exploração mineira em Aljustrel.

## 2 Estado da arte

### 2.1 Considerações gerais

A contaminação ambiental por metais pesados tem vindo a crescer mundialmente devido ao Homem e suas atividades. Essas atividades envolvem, por exemplo, as práticas agrícolas e a atividade mineira. A extração mineira gera grandes quantidades de resíduos com elevado teor em metais, com um impacto acentuado nos solos situados na sua área de influência. A remediação destes locais contaminados é necessária, principalmente, devido ao impacto que o elevado teor em metais aí existente pode ter na saúde humana. A fitorremediação é uma das hipóteses de tratamento deste tipo de solos podendo ser utilizada na redução da contaminação por metais pesados, ou na sua estabilização no solo (Robson, 2013).

A fitorremediação de áreas poluídas é bastante útil para o meio ambiente devido à utilização de plantas específicas que amenizam ou até mesmo despoluem totalmente áreas contaminadas. De facto, a escolha da planta mais adequada é um fator muito importante e que deve levar em consideração qual o tipo de estratégia de fitorremediação desejada. É necessário a utilização de plantas que possuam determinadas características, tais como: boa capacidade de absorção, sistema radicular profundo, acelerada taxa de crescimento, fácil colheita e resistência ao poluente. Solos contaminados apresentam limitações por serem, muitas vezes, tóxicos às plantas, o que dificulta a seleção de plantas resistentes e fitorremediadoras (Coutinho, 2007).

Uma das estratégias da fitorremediação passa pela fitoestabilização, que usa as plantas para imobilizar os metais pesados no solo por adsorção, acumulação nas raízes, absorção nas raízes ou precipitação na zona das raízes da planta. Esta é uma técnica de sucesso para solos contaminados com metais pesados, que pode ser utilizada em conjugação com a correção orgânica do solo, nomeadamente com a utilização de lamas provenientes da estação de tratamento de água (Robson, 2013).

Para que esta estratégia seja bem sucedida é, por isso, necessário: (i) caracterizar convenientemente o tipo de contaminação existente nesse local, bem como as características agronómicas do solo a remediar, (ii) caracterizar o tipo de resíduo orgânico que se pretende utilizar, bem como as doses mais adequadas a aplicar, (iii) avaliar a necessidade da utilização de outro tipo de corretivo ou adubo a aplicar ao solo, e (iv) avaliar qual o tipo de planta mais adequada a utilizar na revegetação desses solos.

## 2.2 Contaminação das áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI), ocupa uma vasta área da região Sudoeste da Península Ibérica, estendendo-se por uma faixa de aproximadamente 250 km de comprimento e 35 km de largura entre Sevilha (Espanha) e as proximidades de Grândola em Portugal (Oliveira *et al.*, 2006). Na FPI, tanto na sua parte portuguesa como espanhola, a exploração mineira foi uma atividade importante para o desenvolvimento socioeconómico da região durante os séculos XIX e XX. Após intensa atividade extrativa até meados do século XX, a maioria das minas da FPI foram encerradas sem qualquer tipo de planeamento ou implementação de programas de minimização dos impactos ambientais (Santos, 2011). Como resultado deste tipo de exploração, existem na área diferentes tipos de escombrelas, algumas de grande volume e extensão, com elevadas concentrações de metais (Cu, Zn, Pb, Ni) e metalóides (As, Se, Cd, Mn), pH ácido e baixo teor em água disponível, matéria orgânica e nutrientes. Por outro lado, a contínua oxidação dos sulfuretos existentes em algumas destas escombrelas, e consequente geração de efluentes mineiros de drenagem ácida, representa um risco acrescido pela potencial dissolução de fases sólidas e libertação de elementos químicos que podem levar à contaminação de águas, sedimentos e solos (Alvarenga *et al.*, 2014). O risco ambiental e de saúde pública depende da mobilidade e disponibilidade dos elementos químicos no meio. No solo, a disponibilidade dos elementos químicos é controlada pelas suas características físicas, químicas, mineralógicas e biológicas (Santos, 2011). Por este motivo, os solos nas imediações das explorações mineiras poderão conter teores anormalmente elevados de elementos potencialmente tóxicos, carecendo de uma intervenção que permita a sua remediação.

A atividade mineira é uma fonte geradora de poluição antropogénica no ambiente envolvente. Do ponto de vista ambiental, o cenário mais preocupante na indústria mineira é o das minas abandonadas. As minas em situação de abandono constituem fator de risco para a segurança e saúde públicas, o qual cresce tendencialmente com o tempo de abandono da atividade. Os impactos de natureza química afiguram-se como os mais relevantes no ambiente circundante face aos desequilíbrios gerados nos balanços químicos naturais (Oliveira *et al.*, 2002).

No caso da FPI, como se tratam de sulfuretos maciços polimetálicos, os elementos que mais habitualmente aparecem como contaminantes são o Cu, Pb, Zn, As, Fe, Sb e Sn, sendo também habitual o aparecimento de solos em que a acidez é considerável ( $\text{pH} < 4$ ) devido à existência de escombrelas (Matos e Martins, 2006a). As escombrelas constituem efetivamente a maior fonte de contaminação por ainda conterem quantidades apreciáveis de metais (Oliveira *et al.*, 2002). Os problemas ambientais provocados pelas escombrelas existentes devem-se, por um lado, à facilidade com que podem ser erodidas e lixiviadas e, por outro, aos mecanismos de dispersão dos seus materiais que, desta forma, podem depositar-se na envolvente mais ou menos próxima, afetando os sistemas ambientais em geral, e os solos em particular (Matos e



Martins, 2006a). O impacto no solo, resultante de operações mineiras, reflete-se essencialmente na sua contaminação e na perda da qualidade de solo em termos da sua capacidade para a sustentação de vida – função habitat. A acidificação do solo bem como a sua contaminação por metais pesados, resultante da circulação de águas ácidas ou da deposição de poeiras contendo sulfuretos, são os aspetos mais preocupantes e aqueles que mais se podem agravar com o abandono da exploração mineira (Matos *et al.*, 2008b).

A produção de escórias aquando da exploração da mina pelos Romanos marca o início da poluição na zona de Aljustrel. Antes do início das atividades mineiras, a pirite não causa efeitos muito graves em termos ambientais uma vez que a sua exposição ao ar e à água é muito reduzida. O processo de oxidação requer oxigénio, proveniente do ar, e água, que atua como reagente, como meio onde se desenvolvem as reações, e como elemento de transporte dos produtos formados (Alvarenga, 2004).

Os solos muito poluídos por metais pesados, principalmente, os que se encontram na proximidade da mina, apresentam-se na sua maioria desprovidos de vegetação devido aos efeitos tóxicos dos metais. Os solos estéreis são facilmente erodidos, levando a uma rápida dispersão dos poluentes na área circundante, por lixiviação das águas da chuva ou por intermédio do vento, aumentando a cada dia o raio de ação do agente de poluição (Alvarenga, 2004).

### **2.2.1 Contaminação de solos por metais pesados**

Os metais pesados são contaminantes inorgânicos. O termo metal pesado é bastante impreciso, muitas vezes utilizado de forma pejorativa, enfatizando aspetos relacionados com a poluição e a toxicidade, e que pode levantar grandes objeções. É, originalmente, um termo baseado na densidade do elemento, o que possui um significado a nível biológico pouco significativo. Aplica-se geralmente ao grupo de metais com uma densidade atômica superior a 5 g/cm<sup>3</sup>, ou seja, 5 vezes superior à da água. Hoje em dia utiliza-se, embora de forma não consensual, para designar metais com número atômico superior a 20. Embora não seja um termo muito preciso, é muito facilmente reconhecido e associado a elementos como o Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Zn e Pb, por exemplo, elementos esses normalmente associados a problemas de poluição e toxicidade. No grupo dos metais pesados encontram-se alguns micronutrientes essenciais, como é o caso do Mn, Zn e Cu (Alvarenga, 2012).

Os metais presentes nos solos podem resultar de fenómenos naturais (fenómenos geoquímicos). De facto, existem disseminadas, um pouco por todo o planeta, fontes naturais, como sejam depósitos de minérios e rochas, contendo quantidades relativamente elevadas de metais, os quais, ao longo do tempo, se vão desgastando pela ação de agentes erosivos, e disseminando esses elementos no ambiente em redor. Por outro lado, os elementos metálicos podem ser disseminados no ambiente como consequência de atividades humanas (origem antropogénica), como por exemplo: exploração de minérios, indústria metalúrgica, outras indústrias (eletrodeposição, plásticos, têxteis, microeletrónica, refinarias, etc.), exaustão de



partículas de gases de motores, centrais de produção de energia, agricultura intensiva, efluentes e resíduos municipais (Alvarenga, 2012).

Uma das principais fontes de contaminação do solo com metais pesados é a indústria mineira. A indústria mineira origina uma grande quantidade de resíduos especialmente ricos em metais (ganga ou escombro, escórias e efluentes). Após o encerramento da mina, o impacto negativo continua a verificar-se, especialmente quando não são tomadas medidas de isolamento das escórias e impermeabilização dos seus locais de deposição. Muitos dos principais jazigos metalíferos são constituídos por sulfuretos metálicos, sendo, o mais representativo destes, a pirite. Um dos maiores problemas associados a explorações mineiras de pirite é a produção de efluentes ácidos com elevadas concentrações em metais, os quais têm origem na oxidação de sulfuretos, (Figura 1) (Alvarenga, 2012).



Figura 1 – Mina do Lousal (Fonte: [www.sulinformacao.pt](http://www.sulinformacao.pt), 2016)

A contaminação do solo com metais pesados e arsénio provenientes de minas, a maioria abandonadas, verifica-se em várias zonas do País, mas principalmente em zonas de exploração acentuada: Noroeste de Portugal e Alentejo (Figura 2). De facto, na região Alentejana, existem cerca de 34 minas abandonadas onde existe drenagem de águas ácidas. A maioria destas minas pertence à FPI, província metalogénica que se estende de Sevilha até próximo de Grândola (Alvarenga, 2012). Na zona Portuguesa da FPI, há a salientar três áreas afetadas pela exploração mineira, zonas estas onde já existe uma intervenção que visa a sua recuperação ambiental: Aljustrel, Lousal e São Domingos. Esta recuperação ambiental está a cargo da Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. (<http://www.edm.pt>), tendo permitido já melhorias consideráveis, principalmente no Lousal e em Aljustrel.



Figura 2 – Mina de São Domingos (Fonte: [www.edm.pt](http://www.edm.pt), 2016)

A empresa EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A., é responsável pelo conjunto de intervenções de reabilitação de antigas áreas mineiras. Os modelos de intervenção propostos pela empresa privilegiam a remoção e concentração de escombros, o isolamento superficial das escombrelas principais através de valas perimetrais e da sua cobertura com terra vegetal, o controle de efluentes ácidos através da construção de bacias de evaporação e de zonas húmidas artificiais (*wetlands*) e o fecho das galerias e poços (Matos e Martins, 2006). Foram executados estudos de caracterização e de reabilitação ambiental das áreas mineiras, encontrando-se já concluído o projeto de reabilitação em Aljustrel que teve início em 2006 e terminou em 2015 ([www.edm.pt](http://www.edm.pt), 2016).

A EDM reabilitou o centro mineiro de Aljustrel de modo faseado (Figuras 3 e 4), privilegiando a concentração de escombrelas na área industrial de Algares. Foram assim removidos para este local os escombros existentes em S. João e parte das escombrelas de Pedras Brancas. Os resíduos mineiros concentrados em Algares foram cobertos com camadas impermeabilizantes e terra vegetal e rodeados de valas perimetrais. A jusante, foram construídas várias bacias de evaporação e pantanais de ribeira, começando pela Ribeira de Água Forte. Foram também recuperados os malacates do Poço Vipasca, Viana e as células de cementação ([www.edm.pt](http://www.edm.pt), 2016).



Figura 3 – Área mineira de S. João antes da recuperação (Fonte: [www.edm.pt](http://www.edm.pt), 2016)



Figura 4 – Miradouro e confinamento de escombreira após a recuperação (Fonte: [www.edm.pt](http://www.edm.pt), 2016)

### 2.2.2 Metodologias de avaliação da qualidade de solos

O solo é uma camada delgada de material não consolidado que cobre a superfície da crosta terrestre e que serve de meio natural para o crescimento das plantas. É constituído, em diversas proporções, por matéria mineral e matéria orgânica, que interatuam entre si formando conjuntos de partículas designadas por agregados, entre os quais existem espaços vazios (poros) que são preenchidos por água e ar. O solo é o substrato para a vida dos ecossistemas, constituindo um sistema vivo e dinâmico que intervém como regulador dos ciclos biogeoquímicos e hidrológico, funcionando como filtro depurador e reservatório de armazenamento de água, desempenhando ainda funções de suporte físico e químico para a Vida, bem como um importante papel de tampão, face a diversas formas de contaminação ambiental. Assim, deve ser encarado como um recurso natural vital, embora seja escasso e findável. Durante o processo de formação do solo ocorrem, por um lado, alterações físico-químicas e biológicas dos materiais geológicos originais e, por outro, processos físicos de transporte e translocação de constituintes solúveis ou em suspensão, até maior ou menor profundidade, que levam à diferenciação de camadas distintas, às quais se dá, geralmente, o nome de horizontes. O conjunto dos horizontes constitui o perfil do solo (Mateus, 2008; Alexandre, 2012).

A avaliação da qualidade do solo é necessária em situações diversas, por exemplo, quando se pretende avaliar o grau de contaminação de um determinado solo, quando se pretende utilizar solo escavado num determinado fim específico, ou quando se pretende avaliar o uso mais correto para determinada área. Em sentido lato, as propriedades físicas e químicas do solo permitem medir a qualidade de um solo. As propriedades físicas, tais como: densidade, textura e estrutura, influenciam o arejamento, a permeabilidade, a infiltrabilidade, a capacidade de retenção de água, etc. Já as propriedades químicas estão relacionadas com as concentrações dos constituintes orgânicos e inorgânicos, influenciam a fertilidade do solo, a atividade biológica, o grau de poluição, a salinidade, a corrosividade, etc., (Alvarenga, 2012).



A análise química dos teores totais de determinado constituinte no solo poderá ser, por si só, insuficiente na avaliação da sua qualidade devido a um conjunto de razões:

1. As concentrações analiticamente detetáveis de muitos compostos químicos não permitem uma previsão rigorosa do seu efeito nefasto num organismo ou no ambiente.
2. Os métodos químicos permitem-nos quantificar o teor total de determinados contaminantes no solo, mas, para isso, é necessário saber que contaminantes se devem analisar, podendo, nalgumas situações de contaminação, a toxicidade estar a ser, erradamente, imputada a um determinado composto ou elemento, simplesmente porque não se analisou outro.
3. O teor total num determinado composto ou elemento não permite tirar conclusões relativamente à sua toxicidade, uma vez que apenas a fração biodisponível desse químico poderá provocar *stress* e alterações fisiológicas nos organismos.
4. Os compostos e elementos não aparecerem isolados no ambiente, podendo ocorrer interações positivas ou negativas entre os diferentes contaminante nas misturas, ou entre os contaminantes e os diferentes tipos de solos (Alvarenga, 2012).

Essa fração biodisponível de um composto químico não pode ser inferida do teor total nesse composto, uma vez que varia com: (i) a natureza química do composto, (ii) as características do solo (iii) as condições ambientais, e, muito importante, (iv) com o organismo (e.g. uma mesma fração de um composto poderá não ser tóxica para um determinado organismo, e ser mais ou menos tóxica para outros organismos, ou seja, a biodisponibilidade varia conforme o organismo) (Alvarenga, 2012).

Por isso, a caracterização química clássica de um solo, que inclui parâmetros habitualmente utilizados na avaliação da sua fertilidade (e.g. teor em matéria orgânica, macronutrientes principais, N, P, K, e secundários, Ca e Mg), ou na avaliação do grau da sua contaminação (e.g. teor em metais pesados totais) deverá ser complementada com uma apreciação da sua qualidade que contemple:

- Métodos químicos de lixiviação, de extração química de passo único ou sequencial;
- Métodos bioquímicos;
- Métodos ecotoxicológicos, que permitam estimar a biodisponibilidade e a toxicidade dos diferentes contaminantes existentes no solo (Alvarenga, 2012).

Só com uma análise integrada destes resultados se poderá ter uma visão mais realista acerca da biodisponibilidade dos poluentes nesse ambiente e dos possíveis efeitos tóxicos que esses poluentes estejam a exercer no ecossistema em questão (Alvarenga, 2012).

### 2.2.3 Estratégias de remediação de solos afetados por atividades mineiras

Existem diferentes estratégias para a reabilitação de solos afetados por atividades mineiras. A opção convencional, que pode ser classificada como uma técnica construtiva, consiste na escavação e remoção do solo contaminado, fazendo a sua substituição por solo de cobertura não contaminado. Embora seja uma das soluções mais utilizadas, é economicamente inviável quando as áreas afetadas são muito extensas (Alvarenga, 2012).

Uma outra opção consiste no tratamento *in situ*, em que o solo é tratado no local ou *ex situ*, em que o solo contaminado é removido e levado para o local de tratamento, utilizando processos químicos ou físicos. Estas constituem alternativas habitualmente dispendiosas, sendo postas de parte nestas situações de contaminação em que as áreas afetadas são muito vastas, e em que os solos possuem um interesse socioeconómico reduzido (Alvarenga, 2012).

A fitorremediação é também uma possibilidade, existindo três estratégias possíveis. A utilização de plantas para remover os contaminantes do solo (fitoextração), evitar a dispersão dos contaminantes (fitoestabilização) e absorver, concentrar e precipitar metais pesados (rizoextração), (Alvarenga, 2012).

Nos últimos anos, tem sido explorada a possibilidade da redução do risco nas áreas contaminadas, controlando a exposição aos contaminantes, utilizando técnicas de estabilização *in situ*. A fitoestabilização assistida, que consiste na conjugação da imobilização *in situ* dos metais, por incorporação de corretivos orgânicos e/ou inorgânicos, e subsequente revegetação desses solos, enquadra-se neste último grupo de técnicas, sendo considerada uma estratégia realista, “amiga” do ambiente e economicamente viável, especialmente para vastas áreas industriais, como áreas mineiras abandonadas, (Cunningham *et al.*, 1995; Vassiley *et al.*, 2004; Schwitzguébel *et al.*, 2009; Alvarenga *et al.*, 2009a; Alvarenga *et al.*, 2009b; Alvarenga *et al.*, 2011).

## 2.3 Fitorremediação

Entre as opções para a remediação de solos a fitorremediação surgiu em função da necessidade de se ter uma técnica eficiente, de menor custo e menos prejudicial ao ambiente para remediar solos contaminados por metais pesados e outras substâncias orgânicas (Silva, 2012).

A fitorremediação é uma abordagem ecológica bastante interessante para a remediação de solos contaminados, através do uso de plantas resistentes aos efeitos tóxicos de determinados metais e, por vezes, capazes de os acumular. De uma forma geral, o termo fitorremediação engloba todos os processos envolvidos na remediação de solos, sedimentos e sistemas de aquíferos contaminados por meio da seleção e utilização de espécies vegetais. Tecnicamente é definida como sendo o uso de plantas e seus microrganismos para remover, conter, transferir, estabilizar e/ou degradar, os contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais tóxicos (Pilon-Smits, 2005; Silva, 2012).

Algumas plantas, classificadas como acumuladoras ou hiperacumuladoras, possuem a capacidade de armazenar elevadas quantidades de alguns metais nos seus tecidos, inclusive metais que não são, aparentemente, utilizados nas funções celulares dessa planta. Para além disso, as plantas podem absorver vários compostos orgânicos a partir do meio e degradá-los ou transformá-los de modo a serem utilizados nos seus processos fisiológicos, (Figura 5), (Alvarenga, 2012).

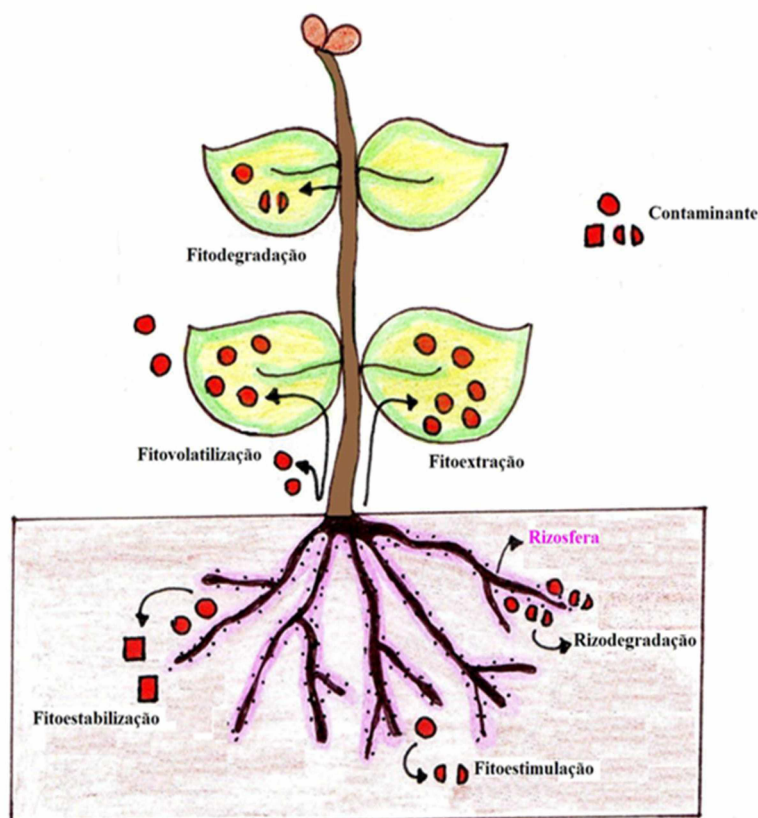


Figura 5 – Tipos de fitorremediação e processamento (Fonte: [www.aprenda.bio.br](http://www.aprenda.bio.br), 2016)

Historicamente, o conceito de se utilizar plantas para remediar ambientes contaminados não é novo. Há 300 anos, foram utilizadas plantas para o tratamento de águas residuais na Alemanha. No fim do século XIX, *Thlaspi caerulescens* e *Viola calaminaria* foram as primeiras espécies vegetais documentadas por acumular altos níveis de metais nas folhas. A ideia da utilização de plantas para extrair metais dos solos contaminados foi reintroduzida e desenvolvida por Utsunomyia em 1980 e Chaney em 1983. A primeira experiência de fitorremediação com Zn e Cd foi conduzida por Baker em 1991 (Silva, 2012).

A fitorremediação, dependendo da técnica a utilizar, da natureza química e/ou propriedades do poluente, pode remediar solos contaminados através das seguintes estratégias:

- **Fitoextração:** consiste na extração de contaminantes metálicos a partir do solo e na sua acumulação em partes da planta que se possam colher, incluindo raízes e folhas. Nesta técnica, uma planta acumuladora de metais, ou uma combinação delas, selecionada(s) de acordo com o tipo de metais existentes na zona a descontaminar, bem como noutras características do local, é utilizada para efetuar o coberto vegetal desse local. Depois das plantas terem sido deixadas crescer durante semanas ou meses, são colhidas e tratadas como material contaminado. Este processo pode ter que ser repetido sequencialmente (durante meses ou anos...) até fazer baixar a contaminação no solo abaixo dos limites permitidos por lei ou ambientalmente aceitáveis (Alvarenga, 2012). O principal objetivo da fitoextração é reduzir a concentração de metais em solos contaminados dentro de um período de tempo razoável. O processo de extração depende da capacidade que as plantas selecionadas têm de crescer e acumular metais sob condições específicas de clima e solo do local que está a ser tratado (Silva, 2012). A planta ideal para um processo de fitoextração deve não só tolerar e acumular teores elevados de metais tóxicos nos órgãos que possam ser colhidos (principalmente folhas), como também possuir uma rápida taxa de crescimento e a capacidade de produzir um elevado rendimento em biomassa. Depois das plantas terem acumulado os contaminantes, as folhas podem ser colhidas e as raízes removidas, estando a eliminação ou o subsequente processamento do material dependente da toxicidade dos produtos finais. Se os compostos orgânicos são degradados até compostos inofensivos, a eliminação do material pode não ser necessária. Se se verifica uma acumulação considerável apenas nas raízes, então, apenas esta parte da planta também necessita de ser eliminada ou processada (Alvarenga, 2012). *Crotalaria spectabilis* é um exemplo de planta utilizada na fitoextração (Lindino et al., 2011).
- **Fitoestabilização:** as plantas protegem o solo contaminado da erosão eólica e hídrica; imobilizam os contaminantes no solo, por formação de compostos de baixa solubilidade na zona da raiz, adsorção à raiz, ou absorção e acumulação na raiz, reduzindo a mobilidade daqueles e prevenindo a migração para águas subterrâneas (lixiviação), ou a entrada na cadeia alimentar. Uma planta adequada a um processo de fitoestabilização

é aquela que, para além de tolerar concentrações elevadas de metais tóxicos no solo (metalófitas), é capaz de excluir esses metais da parte aérea, restringindo-os aos tecidos radiculares, promovendo a sua precipitação e/ou redução na zona da raiz. Embora muitas metalófitas tenham desenvolvido mecanismos para impedir a translocação de metais para os tecidos foliares, poderão ainda observar-se concentrações excessivas de elementos tóxicos no material vegetal que pode ser consumido pelos animais, constituindo um risco de contaminação da cadeia alimentar humana (Alvarenga *et al.*, 2011). Alguns exemplos de plantas utilizadas são as seguintes: *Agrostis tenuis*, para contaminações com Cu; *Agrosas tenuis*, para contaminações de Pb num ambiente ácido e para o Zn; e *Festuca rubra*, para carbonato de chumbo ( $\text{PbCO}_3$ ) e para o Zn (Cunningham, 1996).

- Fitolatilização: consiste na absorção e transpiração de um contaminante pela planta, com a libertação do contaminante ou de uma sua forma modificada para a atmosfera (e.g. Hg e Se). Ocorre porque as árvores, bem como outras plantas, absorvem a partir do solo água juntamente com os contaminantes. Alguns destes contaminantes podem ser transportados através da planta até às folhas, e aí após a sua redução, serem volatilizados para a atmosfera, mesmo em concentrações relativamente baixas do contaminante (Alvarenga, 2012). *Liriodendron tulipifera* é uma planta que volatiliza o metil-Hg existente no solo para a atmosfera como  $\text{Hg}^0$  (Alvarenga, 2015).
- Fitoestimulação: também designada por rizodegradação ou biorremediação assistida por plantas é uma técnica que consiste na estimulação da degradação microbiana e fúngica dos compostos orgânicos no solo, na zona da rizosfera. Os microrganismos (leveduras, fungos ou bactérias) consomem ou digerem substâncias orgânicas por motivos nutricionais ou energéticos. Certos microrganismos podem digerir substâncias orgânicas, como sejam combustíveis ou solventes, que são perigosos para o ser humano, e transformá-los em compostos inofensivos por biodegradação. São estimulados os microrganismos na zona da rizosfera devido: às substâncias naturais excretadas pelas raízes das plantas – açúcares, álcoois e ácidos – contém carbono orgânico, que constitui uma fonte nutricional para os microrganismos e os nutrientes adicionais estimulam a sua atividade; e a biodegradação é, para além disso, facilitada pelo facto de as raízes das plantas permitirem uma melhoria no arejamento do solo e na sua capacidade de infiltração de água (Alvarenga, 2012). A comunidade microbiana na rizosfera é heterogénea, devido à distribuição dos nutrientes nesta zona, porém as *Pseudomonas* são os organismos predominantes associados às raízes (Anselmo e Jones, 2005).
- Fitodegradação: também chamada fitotransformação, consiste na quebra da molécula de contaminante absorvido pela planta através dos processos metabólicos na planta, ou na quebra do contaminante na zona da rizosfera pela ação de compostos (e.g.



exsudatos/enzimas) produzidos pela planta. Os poluentes são degradados, incorporados nos tecidos da planta e utilizados como nutrientes. É normalmente um processo de descontaminação utilizado para compostos orgânicos que são degradados ou mineralizados dentro das células vegetais por enzimas específicas (Alvarenga, 2012; Silva, 2012). *Populus sp.* e *Myriophyllum spicatum* são exemplos de plantas que possuem tais sistemas enzimáticos (Coutinho, 2007).

- Rizofiltração: consiste na adsorção ou precipitação nas raízes, ou na absorção pelas raízes, de contaminantes existentes em solução na zona da raiz da planta. As plantas para serem utilizadas num processo de rizofiltração são criadas em estufa, com as suas raízes em água em vez de em solo. Para aclimatar as raízes, deve ser recolhida água contaminada do local a tratar, e trazida para as plantas, onde é substituída pela sua água não contaminada. As plantas são depois transferidas para a área contaminada, onde o sistema radicular retira a água e os seus contaminantes. À medida que as raízes da planta vão ficando saturadas nos contaminantes, têm que ser recolhidas e incineradas ou compostadas (Alvarenga, 2012). Plantas como *Helianthus annuus* e *Brassica juncea* provaram ter potencial para esta tecnologia (Coutinho, 2007).

A técnica aplicada no presente trabalho consiste na fitoestabilização assistida com *A. tenuis*. A fitoestabilização assistida, consiste na conjugação da imobilização *in-situ* dos metais, por incorporação de corretivos orgânicos e/ou inorgânicos, e subsequente revegetação desses solos. É aplicável em solos contaminados por metais, nomeadamente, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn. Uma vez que a fitoestabilização utiliza plantas tolerantes aos metais pesados e que tendem a conter ou imobilizar os contaminantes, o tempo de tratamento pode ser reduzido pelo facto de a planta não incorporar a substância nos seus tecidos e apenas os normalizar, sendo a concentração dos contaminantes baixa ou moderada (Mejía *et al.*, 2014). A aplicação da fitoestabilização é mais apropriada em áreas extensas e terá uma maior eficiência em solos com textura arenosa e com conteúdo de matéria orgânica elevado. Esta técnica é atualmente utilizada e aprovada para a remediação de áreas mineiras, não sendo recomendada em áreas urbanas e industriais (Cunningham *et al.*, 1995).

Uma planta adequada a um processo de fitoestabilização é aquela que, para além de tolerar elevadas concentrações de metais tóxicos no solo, é capaz de os tornar mais inofensivos por absorção através da raiz, precipitação ou redução. Para além disso, estas plantas devem concentrar pouco metal nas suas folhas, de forma a que o material colhido não tenha que ser tratado como resíduo perigoso (Salt *et al.*, 1995). A planta selecionada na fitoestabilização destes solos foi a *A. tenuis*, variedade *Sibth* por se tratar de planta adaptada a climas temperados, ideal para solos ácidos com contaminação Cu/Pb/Zn. A planta em estudo forma um denso “pasto” de folhas fininhas podendo atingir uma altura compreendida entre 30 a 50 cm, e adapta-se facilmente a um ambiente de *stress*. A *A. tenuis* já foi utilizada na regeneração de solos contaminados com metais pesados, sendo esta planta tolerante aos resíduos ácidos constituídos

por Zn, Pb e Cu e uma das mais comuns no habitat de locais extremamente poluídos por As. Esta tolerância a metais deve-se à restrição do transporte do metal para a parte aérea da planta ([www.ibaf.cnr.it](http://www.ibaf.cnr.it), 2016).

Esta planta foi utilizada num estudo sobre o efeito da utilização de diferentes compostados e uma cobertura vegetal com *A. tenuis* na imobilização / mobilização de elementos potencialmente tóxicos num solo contaminado pela atividade mineira, proveniente da zona da mina de Aljustrel. Deste estudo concluiu-se que *A. tenuis* pode ser utilizada na fitoestabilização assistida de solos provenientes de minas, uma vez que não concentra teores elevados de As, Cu, Pb e Zn nas suas partes comestíveis, minimizando a sua transferência para a cadeia alimentar. E, embora a cobertura de plantas não tenha influenciado, de forma significativa, as propriedades químicas do solo, pelo menos no intervalo de tempo utilizado, que foram de três meses, parece exercer um efeito positivo na atividade enzimática do solo (Alvarenga *et al.*, 2014).

## 2.4 Valorização de resíduos

Segundo o Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 de junho, a valorização de resíduos consiste em qualquer operação, nomeadamente as constantes no anexo II do referido Decreto-Lei, cujo resultado principal seja a transformação dos resíduos de modo a servirem um fim útil, substituindo outros materiais que, caso contrário, teriam sido utilizados para esse fim específico ou a preparação dos resíduos para esse fim (Decreto-Lei n.º 73/2011).

A determinação de dados quantitativos dos resíduos, como a quantidade gerada e grau de homogeneidade temporal, locais de produção e perigosidade, assumem importância relevante na definição do seu potencial de valorização. A caracterização físico-química, bem como a de outras propriedades relevantes devem ser avaliadas através de métodos e ensaios fiáveis (Pereira, 2006).

A viabilidade da valorização de um determinado material, para além dos aspetos técnicos inerentes, depende de fatores como: a sua disponibilidade contínua; a quantidade produzida e o grau de pureza; as condições de mercado; os custos e a disponibilidade de transporte; o custo inerente ao processo de transformação num material reutilizável; o custo de deposição de resíduos associados ao processo; e por fim os prejuízos ambientais que advém da sua não reutilização (Pereira, 2006).

Na prática, a valorização do resíduo é concretizada com a transferência da tecnologia de reciclagem para o sector industrial e, consequentemente, com a produção do novo material ou produto numa escala comercial (Pereira, 2006).

### 2.4.1 Resíduos orgânicos na correção orgânica de solos

Um grande grupo de corretivos, cuja aplicação na fitoestabilização de solos contaminados por metais tem sido estudada, é o dos resíduos orgânicos (e.g. lamas residuais urbanas, composto, estrume) (Alvarenga *et al.*, 2011).

As condições climáticas e orográficas de Portugal, associadas a práticas culturais desajustadas, conduziram ao empobrecimento dos solos agrícolas nacionais em matéria orgânica (MO), nomeadamente no Centro e Sul do País. Toma-se, assim, imprescindível contrariar a tendência para a depauperação desta importante componente do solo, recorrendo, entre outras medidas, ao aproveitamento de resíduos orgânicos cujas características lhes confirmam interesse agrícola. A matéria orgânica estabilizada, ou húmus, proveniente da decomposição dos resíduos orgânicos, contribui para o aumento da fertilidade do solo e da produção vegetal, pelo que é importante garantir a sua manutenção nos solos agrícolas a níveis adequados (Gonçalves, 2005).

Por outro lado, as enormes quantidades de resíduos orgânicos que vêm sendo geradas, alguns dos quais podendo apresentar teores relativamente elevados de metais pesados, micropoluentes orgânicos e microrganismos patogénicos, suscitam alguma preocupação. Sendo

assim, têm vindo a ser produzidos, nomeadamente nos países desenvolvidos, documentos legislativos e normativos, regulamentos e códigos de boas práticas visando a redução e valorização dos resíduos orgânicos, contemplando as diversas componentes da sua gestão, desde a produção e processamento até à utilização na agricultura (Gonçalves, 2005). É o caso da produção de lamas residuais produzidas em estações de tratamento de águas (ETA), que produzem águas para consumo humano e para fins agrícolas.

Estudos realizados na Universidade de Sassari, em Sardenha, Itália concretizados por Giovanni Garau, Paola Castaldi, entre outros, sobre a correção orgânica de solos mostraram que as lamas provenientes de ETA eram capazes de atuar como acumuladores dos aniões arseniato e fosfato. Nos resultados obtidos destaca-se uma afinidade superior do Fe da LETA para o arseniato e o fosfato, comparativamente, com o Al, além do principal mecanismo adsorção de ambos os aniões devido a uma interação química. Estes aspetos são de particular importância para avaliar a eficácia da LETA como agente imobilizador de As em solos e águas contaminadas. Além disso, uma vez que a água em questão poderia conter vestígios de As na presença de P em excesso, mais estudos são necessários para esclarecer a afinidade e a concorrência dos dois aniões, quando ambos estão presentes e combinados com a LETA estudada. Dada a existência de alguns metais pesados nas lamas utilizadas, o risco da sua aplicação em solos agrícolas tem que ser avaliado com cuidado. Por essa razão as condições do solo, a mobilidade dos metais e espécies aniónicas, o crescimento de plantas e absorção de nutrientes (pelo menos para Al ou Fe), devem ser acompanhadas de perto quando estes resíduos são aplicados na correção orgânica de solos, sejam eles agrícolas ou contaminados (Castaldi *et al.*, 2014).

### **2.4.2 Lamas residuais das estações de tratamento de água**

A água pura praticamente não existe na natureza, devido à sua capacidade para dissolver diversas substâncias e transportar matérias em suspensão (Alves, 2010). Por mudar a sua composição, a água pode acarretar riscos para a saúde. As substâncias dissolvidas e em suspensão numa água natural, frequentemente, devem ser removidas ou mantidas dentro de certos limites para que esta possa ser destinada ao consumo público (Alves, 2010). Para tal, esta tem de se tornar potável, com tratamentos de limpeza e descontaminação/desinfecção. A água é captada nos rios, lagos e riachos, o tratamento processa-se em várias etapas que se interligam num determinado espaço físico, conhecido por Estação de Tratamento de Água (ETA) (Alves, 2010).

Nas ETAs, lamas é a designação dada aos flocos depositados durante a fase de decantação, que são extraídos dos órgãos onde esta etapa toma lugar, sob a forma de uma mistura com elevado grau de humidade (geralmente superior a 98%). Os sólidos que constituem estas lamas provêm da água bruta, integrando os reagentes utilizados (nomeadamente polieletrólito e cal), e os hidróxidos formados na coagulação/floculação, tendo um teor de matéria orgânica razoável. Este tipo de lamas pode ter algumas aplicações, nomeadamente, na

aplicação em solos para a correção do seu pH e como meio de cobertura em aterros. Em termos de custos para a empresa gestora, a sua produção representa um problema a ter em atenção, sendo aconselhável a sua diminuição, bem como a recuperação química dos precipitados. O tratamento a aplicar às lamas deve ser tal que permita a maior redução possível do seu volume, e a sua deposição final no ambiente tem que ser feita de forma segura (aterros sanitários). Algumas formas de reduzir a sua produção são, por exemplo: (i) a realização de filtração direta, (ii) a substituição do coagulante por outro mais efetivo a doses inferiores, e (iii) a conservação dos reagentes, determinando a dose ótima em intervalos de tempo frequentes à medida que as características da água bruta mudam ([www.vimagua.pt](http://www.vimagua.pt), 2016).

## 2.5 Enquadramento legal

No caso deste estudo é necessário considerar o enquadramento legal relativo à avaliação de solos contaminados e o enquadramento legal da utilização de lamas residuais em solo.

Em Portugal, para além dos valores-limite de metais em solos existentes no Decreto-Lei n.º 276/2009, relativo à aplicação de lamas residuais em solos agrícolas, e do definido na Lei de Bases do Ambiente (Lei n.º 19/2014, de 14 de abril), que corresponde a uma lei geral, não existe ainda, qualquer outro tipo de regulamentação específica nesta matéria. Porém, está em consulta pública um projeto de Decreto-Lei de 2015, que visa estabelecer o quadro legal aplicável à prevenção da contaminação e remediação dos solos, suportado em três pilares: (i) o da avaliação da qualidade do solo, (ii) o da remediação e (iii) o da responsabilização pela contaminação dos solos, o qual permitirá dar resposta aos vários compromissos assumidos a nível nacional e internacional, bem como suprimir uma importante lacuna no ordenamento jurídico nacional, constituindo-se, desta forma, como um marco da política de ambiente (Proposta de Decreto-Lei, 2015).

O Decreto-Lei n.º 276/2009 aplica-se à utilização de lamas de depuração de ETAR em solos agrícolas provenientes de estações de tratamento de águas residuais domésticas, urbanas, de atividades agropecuárias, de fossas sépticas ou de outras de composição similar (Decreto-Lei n.º 276/2009), sendo, por isso mesmo, inadequado para a avaliação de solos contaminados. Porém, é o instrumento legal que pode ser utilizado na avaliação da qualidade das lamas de ETA e da possibilidade da sua aplicação ao solo, nesse caso, solos agrícolas.

Em alguns países (Holanda, Grã-Bretanha, Canadá) encontram-se definidas Listas de Concentrações de Referência, as quais tentam estabelecer valores máximos para determinados contaminantes no solo que possam ser usados na avaliação da sua qualidade, em função do seu uso, ou estabelecer valores máximos, acima dos quais seja necessária a intervenção no local. Estas tabelas com valores de referência para avaliação da qualidade do solo constituem um instrumento importante para a avaliação de riscos e estabelecimento de critérios de descontaminação.

Os valores estabelecidos nas diferentes listas são considerados provisórios: a informação atualmente existente sobre a relação concentração-efeito é ainda insuficiente (nomeadamente no que se refere a efeitos toxicológicos). Estas listas apresentam diferenças significativas de país para país, dependendo do tipo de abordagem em que se fundamentam, nomeadamente no que respeita ao uso futuro do solo após intervenção (Alvarenga, 2012).

Em Portugal foram aconselhados, pelo extinto Instituto de Resíduos, os critérios de qualidade Canadianos (*Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*). Estes critérios de qualidade apresentam valores de referência para

determinados contaminantes no solo, em função do uso que se pretende dar a esse solo (e.g. uso agrícola, uso habitacional/recreativo, uso comercial, ou uso industrial) (Alvarenga, 2012).

Contudo, este irá, possivelmente, ser substituído pelo Decreto-Lei que se encontra em consulta pública. Este projeto de lei irá ser um avanço muito grande em termos legais, pois vai dar enquadramento legal para a avaliação da qualidade de solos e necessidades da sua descontaminação.



## **2.6 Impactos ambientais**

De acordo com o Decreto-lei n.º 47/2014, que estabelece o regime jurídico da avaliação de impacto ambiental dos projetos suscetíveis de produzirem efeitos significativos no ambiente, um impacto ambiental é o conjunto das alterações favoráveis e desfavoráveis produzidas no ambiente, sobre determinados fatores, num determinado período de tempo e numa área, resultantes da realização de um projeto, comparadas com a situação que ocorreria, nesse período de tempo e nessa área, se esse projeto não viesse a ter lugar (Decreto-Lei n.º 47/2014).

O projeto de desenvolvimento da indústria mineira está dividido em seis fases:

- **Prospecção:** fase da procura do minério, visando definir áreas com indícios de ocorrência mineral;
- **Viabilidade:** fase de estudo de uma ocorrência mineral descoberta, que é empreendida para se conhecer as suas características, tais como: tamanho, forma, teor e valor económico;
- **Planeamento e projeto:** fase de estudo de preparação e traçado de uma jazida mineral já estudada e provada, tendo como finalidade a sua preparação para a futura exploração;
- **Construção:** é a fase em que se iniciam as alterações visuais e os impactos no ambiente e na comunidade. Inclui as seguintes atividades principais: criação de acessos, construção de áreas de estaleiros, alojamentos e unidades produtivas, construção das infraestruturas de energia (eletricidade, gás ou diesel) e das instalações de combustível e armazenamento de produtos químicos;
- **Exploração e reabilitação progressiva:** é a fase de aproveitamento económico e industrial da jazida, isto é, são os conjuntos de trabalhos, sequências de sondagem, perfuração, extração, carregamento e transporte;
- **Desmantelamento e encerramento:** o encerramento de uma mina corresponde à cessação das operações mineiras. É a fase dos trabalhos de recuperação para a devolução da área mineira reabilitada à comunidade, ao governo ou a particulares (Marinheiro, 2015).

A exploração mineira é uma atividade temporária, com uma vida operacional de duração variável, entre poucos anos a várias décadas, em função da dimensão e qualidade do depósito mineral explorado.

Tem um impacto direto e regional, afetando toda a área ao seu redor, sendo de efeito imediato (Marinheiro, 2015). Apresenta impactos positivos e negativos. Dentro dos positivos podemos destacar a criação de emprego, o desenvolvimento regional, as compensações financeiras para os municípios, a criação de matéria-prima para bens essenciais e o impacto na economia nacional. Mas como nem tudo é um “mar de rosas”, existem os impactos negativos que de um modo geral são bastante agressivos, tais como: contaminação de solos e sedimentos



por lixiviação; poluição de águas superficiais e subterrâneas que se tornam impróprias, quer para o consumo humano, para a rega ou utilização agrícola; propagação de ondas sonoras devido aos sistemas de ventilação; propagação de poeiras devido aos sistemas de carga e transporte; propagação de vibrações devido aos rebentamentos; alterações na fauna e na flora e finalmente alterações paisagísticas (Marinheiro, 2015).

A utilização de plantas para revegetar o solo contaminado enquadra-se essencialmente na fase de desativação, onde a recuperação paisagística é fundamental para minimizar o impacto visual deixado pela exploração (Marinheiro, 2015).

As explorações mineiras desativadas e/ou abandonadas da FPI, apresentam impactes ambientais significativos, sobretudo ao nível da rede hidrográfica. A ribeira de São Domingos, afluente do rio Chança (São Domingos) e as ribeiras do Roxo (Aljustrel), de Corona (Lousal) e de Grândola (Caveira), são os cursos de água mais afetados pela drenagem não controlada de efluentes ácidos provenientes das respetivas áreas mineiras. Os troços da rede hidrográfica situados a jusante destes centros mineiros encontram-se afetados em vários quilómetros com águas de pH ácido (<4) e elevada condutividade (Matos e Martins, 2006).

No ranking de perigosidade ambiental realizado pelo ex-IGM (Instituto Geológico Mineiro) as minas da FPI surgem com um grau elevado devido ao elevado volume das escombreyas depositadas as quais contêm teores acentuados em metais como Cu, Pb, Zn, As, Sb. As minas de São Domingos, Aljustrel e Caveira destacam-se pela presença de áreas significativas cobertas por escombros de rocha encaixante da mineralização, minério, escórias e materiais lixiviados (Matos e Martins, 2006).

O desenvolvimento de atividades mineiras ao longo de milhares de anos na região de Aljustrel reflete-se atualmente em vastas áreas ocupadas por antigas escombreyas com minério, escórias e rochas encaixantes das mineralizações de sulfuretos. A geração de águas ácidas por alteração dos minérios de pirite (drenagem ácida de mina) provocou um impacte significativo na rede hidrográfica quer na zona sul da vila (Rib<sup>a</sup>. de Água Forte) quer na região norte da mesma (Rib<sup>a</sup>. da Água Azeda e Barranco do Farrobo). Os impactos mais negativos foram ao nível da rede hidrográfica e dos solos próximos situados junto às antigas escombreyas (Matos e Martins, 2006).

A remediação do impacte ambiental das minas de pirite é largamente condicionada pela acentuada complexidade das estruturas geológicas e mineralizadas aí existentes e pelo tipo de extração realizado. A contaminação de aquíferos é facilitada pela presença de falhas com rejeitos assinaláveis e pela extensão dos trabalhos subterrâneos desenvolvidos muitas vezes desde a época Romana. Por outro lado, observou-se um impacto de origem natural (litológica) associado ao processo de alteração meteórica dos chapéus de ferro dos jazigos. Esta contaminação estendeu-se em profundidade às zonas de enriquecimento supergénico e de sulfuretos, como é o caso dos depósitos de Algares e S. João em Aljustrel e das pequenas massas de pirite das minas do Lousal e Caveira (Matos e Martins, 2006).

### 3 Mina de Aljustrel

#### 3.1 História

A mineração em Aljustrel constitui indelevelmente parte integrante e fundamental da história da freguesia e do próprio concelho. Situada na FPI, que se estende desde a Serra da Caveira (Grândola) até às proximidades de Huelva (Sul de Espanha), as minas de Aljustrel e de S. Domingos, constituíam, nos finais do séc. XIX e princípios do séc. XX, os principais complexos mineiros de Portugal.

Embora a exploração das minas de Aljustrel remonte a tempos imemoriais, tendo sido aproveitadas por Fenícios e Cartagineses, é sem dúvida, durante o período da ocupação romana, (entre os séc. I e III D.C.), sob o imperador Adriano, que a atividade mineira se intensifica. Os romanos exploraram-nas, sobretudo pelo Cu e Ag que apareciam com teores elevados nos minérios do chapéu de ferro (afloramento do jazigo à superfície) dos jazigos de Algares e de S. João do Deserto. Depois dos Romanos, os Árabes também aproveitaram estes recursos mineiros, mas numa escala mais reduzida. Posteriormente, só no séc. XVI, no reinado de D. Manuel I, as minas de Aljustrel voltam a ser referidas, tendo depois caído no esquecimento por vários séculos. Só em meados do séc. XIX, com o advento da Revolução Industrial e com a liberalização do sector mineiro, em 1847, o Estado entrega a concessão das minas de Aljustrel, ao empresário espanhol Sebastião Gargamala. Este, por falta de meios financeiros e dificuldades de ordem técnica, não consegue pôr a funcionar em pleno a exploração. Em 1859, as minas são consideradas como definitivamente abandonadas e consequentemente postas a concurso, mas só em 1867 o Estado outorga a concessão dos Jazigos de Algares e de S. João do Deserto à Companhia de Mineração Transtagana. Esta empresa trabalhou intensamente as minas, dotando-as de importantes infraestruturas, quer na mina, quer no tratamento hidro-metalúrgico do minério assim como nos meios de transporte por via-férrea, ligando Aljustrel à linha do Sul (estação da Figueirinha). Em 1878, com a baixa das cotações do Cu, coincidindo com o início dos minérios do Catanga, instalou-se uma crise económica na Transtagana e a lavra mineira voltou uma vez mais a paralisar (Colaço, 2007).

Em 1895 dá-se, entretanto, a transmissão das propriedades da Transtagana para o Banco Fonsecas, Santos & Viana, que já era o seu principal acionista. Este banco ir-se-ia depois associar a capitais belgas, daí resultando então a *Société Anonyme Belge des Mines d'Aljustrel* – S.A.B.M.A., com sede em Antuérpia, que, em 26 de maio de 1898, obteria do Estado a respetiva concessão. A extração começaria logo no ano seguinte e excetuando duas crises resultantes da 1ª e 2ª Guerras Mundiais, a exploração por parte da empresa belga, que a partir de 1955 passaria a designar-se *Mines d'Aljustrel S.A. – MASA*, duraria ininterruptamente até 1973. No início do século XX chegaram a trabalhar nas minas perto de 2000 operários, mas à medida que a exploração mineira se foi mecanizando, aquele número foi sendo reduzindo mantendo-se durante várias décadas na ordem das várias centenas (Colaço, 2007).

Na década de 60, na sequência do encerramento das importantes minas de pirite de S. Domingos, as minas de Aljustrel tornar-se-iam nas mais importantes do País, resultante também do esforço desenvolvido na modernização em infraestruturas e equipamento, que foi possível graças ao aumento e reconhecimento significativo dos jazigos e suas reservas, coincidindo com a entrada em exploração por um novo método de desmonte (*cut and fill*) da massa do Moinho, descoberta em 1953. A reestruturação faz-se nos trabalhos subterrâneos e à superfície, concentrando-se a extração das minas de Algares/Feitais e de S. João/Moinho num novo complexo de extração designado por Vipasca, que entrou em funcionamento em meados da década de 70. Em junho de 1973 a concessão transita para a posse da empresa Pirites Alentejanas, SARL, de capital predominantemente nacional (Estado com 50%, CUF com 40% e *Mines d'Aljustrel* com uma quota de 10%). Entretanto com as nacionalizações ocorridas em 1975, o Estado português passou a deter 90% do capital da empresa, ficando os restantes 10% em poder dos belgas (Figura 6).

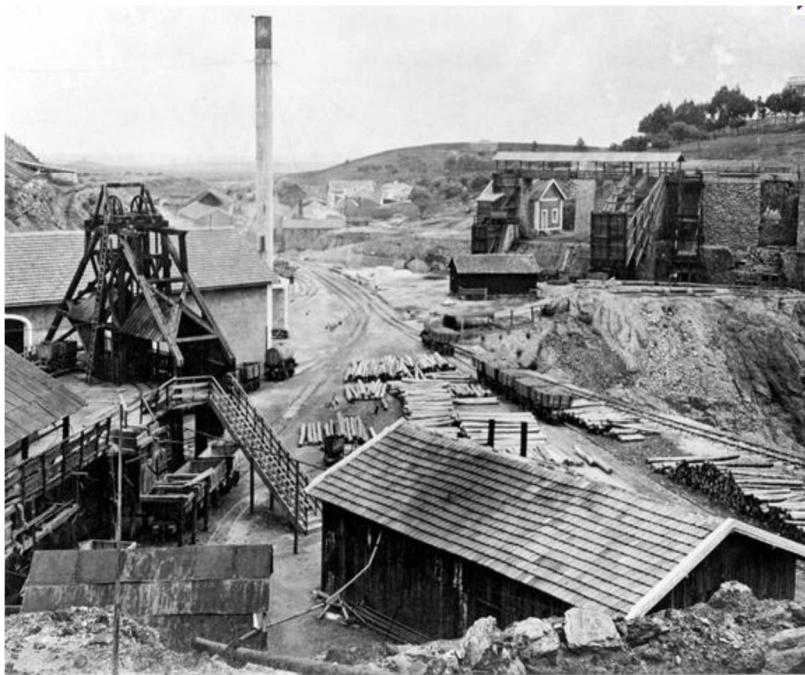


Figura 6 – Antigas Instalações da Mina (Fonte: [www.mun-aljustrel.pt](http://www.mun-aljustrel.pt), 2016)

Até aos princípios do século XX a exploração das minas de Aljustrel justificava-se quase exclusivamente pela extração do Cu. A partir daí, o êxito económico da exploração belga ficou a dever-se essencialmente ao aproveitamento do S da pirite, utilizado no fabrico de ácido sulfúrico, matéria-prima que associado aos fosfatos era destinado então à florescente indústria dos adubos. A reconversão que este setor da indústria sofreu na década de 80, conduziu a que se procurasse um aproveitamento integrado dos metais. Terminado assim o ciclo do ácido sulfúrico, cujo fabrico a partir da pirite deixou de ser rentável, em 1991 foi lançado um projeto ambicioso para a produção de concentrados de Cu, Pb e Zn, onde o Estado português investiu cerca de 18 bilhões de escudos (aproximadamente 90 milhões de euros), na construção de uma lavaria

industrial e infraestruturas mineiras. Devido a vicissitudes de vária ordem, nomeadamente tecnológicas, de falta de rigor no reconhecimento dos jazigos e sobretudo da recessão da cotação dos metais então ocorrida, aquele projeto acabou por falhar economicamente, provocando a suspensão da lavra mineira em março de 1993 (Colaço, 2007).

Entretanto, em 2001 o complexo mineiro de Aljustrel foi adquirido pela empresa canadiana *EuroZinc Mining Corporation* que, em 2009, vendeu a mina a um grupo português que alterou a designação da empresa para ALMINA - Minas do Alentejo, S.A. (Colaço, 2007).

## 3.2 Enquadramentos

### 3.2.1 Geográfico

Duas colinas, um vale, casario em socacos, paisagem a perder de vista e um passado milenar. É Aljustrel, do alto da Senhora do Castelo. Situado no coração do Baixo Alentejo, distrito de Beja, o concelho de Aljustrel ocupa uma superfície de 458 km<sup>2</sup>, com 9234 habitantes, administrativamente repartido por cinco freguesias: Aljustrel, Ervidel, Messejana, Rio de Moinhos e São João de Negrilhos (Figura 7).

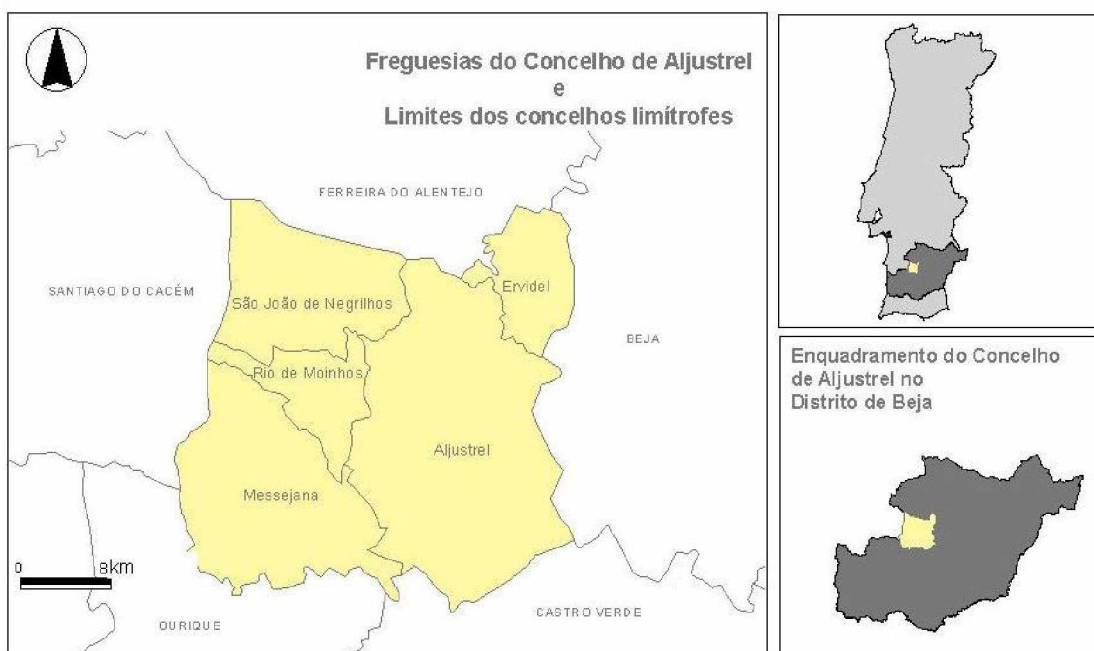


Figura 7 – Localização geográfica das minas de Aljustrel (Fonte: [www.mun-aljustrel.pt](http://www.mun-aljustrel.pt), 2016)

### 3.2.2 Geológico

A geologia da região de Aljustrel é caracterizada por um subsolo Paleozóico da zona Sul Portuguesa, e numa sequência moderna sedimentar da Bacia Terciária do Sado. A falha ativa de Messejana com movimentos NE-SW define a margem SE desta bacia, a qual se encontra confinada ao bloco norte-occidental da falha. A falha de Messejana que se estende desde a costa alentejana até aos arredores de Madrid possui um desligamento horizontal de 2,5 km. Ao longo desta estrutura é possível observar a ocorrência de um dolerito de idade Jurássica (Carvalho, 1971).

A sequência estratigráfica Paleozóica de Aljustrel é formada pelas seguintes unidades principais:

- Grupo Flysch do Baixo Alentejo com a Formação de Mértola (Viseano superior);



- Faixa Piritosa Ibérica (FPI), com o Complexo Vulcano-Silicioso (CVS) (Farmeniano superior a Viseano) representado pelas unidades da Formação do Paraíso, Sequências Metavulcânicas felíticas de mina e Metavulcânicas com megacristais verdes.

O Anticlinório de Aljustrel CVS está representado numa secção NW-SE ao longo de 1,5 km. Perto da falha da Messejana, na área de S. João, as estruturas Paleozóicas são afetadas por movimentos senis, tendo atualmente uma direção NE-SW. Encontram-se identificadas muitas falhas com direção NW-SE, principalmente nas orlas menores das anticlinais. A falha de Aljustrel é uma das maiores estruturas e materializa o contacto SW entre o Complexo Vulcano-Silicioso e o grupo Flysch. As falhas tardias variscas, com direção NNE-SSW produziram importantes movimentos direitos, provavelmente conjugados com os da falha de Messejana (Figura 8) (Oliveira *et al.*, 1998).

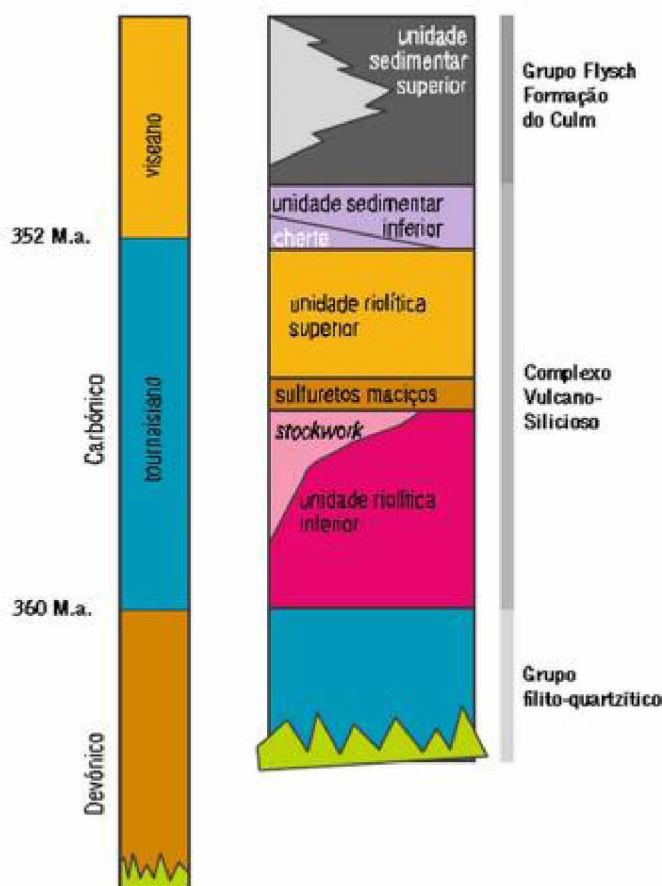


Figura 8 – Estratigrafia de Aljustrel (Fonte: Carvalho, 1971)

A estrutura geológica na área da mina de Aljustrel tem sido estudada exaustivamente, estando em constante evolução interpretativa. Resumidamente, poder-se-á dizer que os sulfuretos maciços se encontram em rochas de natureza vulcânica (vulcânicas de Aljustrel: tufos, riólitos, etc.), que foram sofrendo alterações devido à passagem dos fluídos quentes e de água do mar, estando tanto mais alteradas quanto mais próximas das zonas mineralizadas (alteração

hidrotermal: clorítica, sericítica, siliciosa). No topo das rochas vulcânicas encontramos rochas resultantes de precipitação química, rochas sedimentares e toneladas de pirite, o que faz desta mina uma das maiores da FPI, a par de Neves-Corvo (mina em atividade localizada entre Almodôvar e Castro Verde), e de Rio Tinto, Los Frailes-Aznalcollar, Tharsis, La Zarza e Sotiel-Migollas (áreas mineiras atualmente abandonadas e situadas em Espanha) (Matos e Martins, 2006; Oliveira *et al.*, 2006).

### 3.2.3 Solo

A formação de um solo é um processo demorado, onde os diversos horizontes do seu perfil resultam da combinação de diferentes fenómenos físicos, químicos e biológicos. Destes destacam-se, pela sua importância, a natureza da rocha-mãe, o clima, a topografia e fisiografia, a vegetação, o tempo e as atividades antrópicas. A sua interação incute aos solos características e propriedades específicas, originando uma grande variedade de solos possíveis. A sua sistematização implica um conhecimento da cobertura pedológica e uma escolha de critérios (génese, morfologia e outras características do solo, clima da região, regime hídrico, etc.) de forma a estabelecer diferentes categorias. Em Aljustrel, a Este da falha de Messejana, zona de origem vulcânica, apenas se encontram litossolos e luvisolos, no entanto, a oeste da mesma falha na bacia sedimentar do Sado, as unidades mais abundantes são os vertissolos e os luvisolos, encontrando-se os restantes, cambissolos e planossolos, apenas com representação pontual (Figura 9) (Ferreira, 2004).

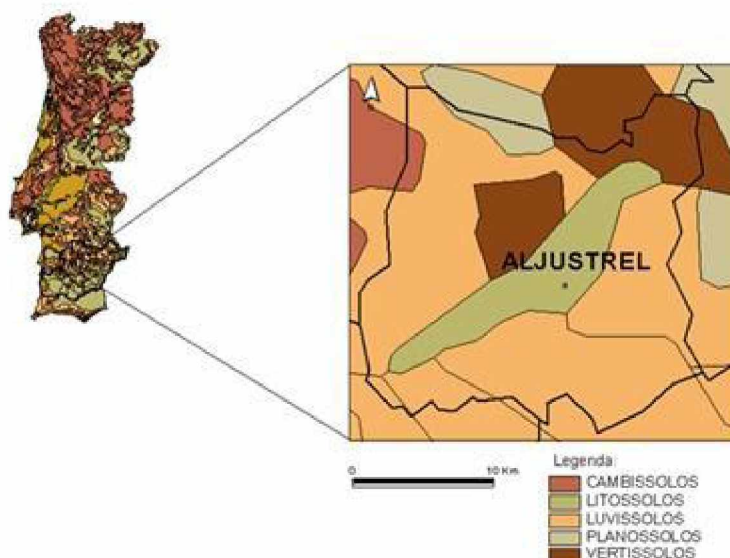


Figura 9 – Caracterização dos tipos de solo de Aljustrel (Fonte: [www.mun-aljustrel.pt](http://www.mun-aljustrel.pt), 2016)

Os luvisolos são solos que se desenvolvem principalmente a partir de gnaisses e micaxistos, podendo também ser formados a partir de outras rochas, como filitos, siltitos, calcários e sedimentos argiloarenosos. O cambissolo é um solo pouco desenvolvido, cascalhento. Tem altos teores de silte e é pouco profundo, o que lhes confere uma permeabilidade muito baixa. (Oliveira *et al.*, 2009). Os litossolos estão presentes em locais com

declives acentuados, costumam estar posicionados diretamente sobre a rocha encaixante e são inférteis (Abreu, 1977). Os vertissolos são, geralmente, muito argilosos e têm uma baixa porosidade e permeabilidade, levando à acumulação natural de sais (Marques *et al.*, 2014). Os planossolos são solos constituídos essencialmente por argila, ou seja, têm uma drenagem deficiente (Santos *et al.*, 2013).

### 3.2.4 Climatológico

A localização de Aljustrel na região Alentejana, e a fraca influência Atlântica, acentuam uma situação contrastante, típica da região Alentejo, com baixa pluviosidade, elevadas amplitudes térmicas, invernos frescos e verões quentes. Da diferenciação entre a estação seca e estação húmida ressalta o domínio do Clima Mediterrâneo.

Na região do Baixo Alentejo, a temperatura do ar é principalmente condicionada pela latitude, pelo afastamento do mar, pelo relevo e pelo regime e exposição dos ventos. Em Aljustrel, a temperatura aumenta gradualmente ao longo do ano, na qual a média mensal varia entre 28°C e os 30°C no verão. No inverno, as temperaturas são relativamente baixas, sendo que a temperatura média mensal se situa entre os 15°C e os 16°C ([www.ipma.pt](http://www.ipma.pt), 2016).

Quanto à precipitação, esta não é regular ao longo do ano, concentrando-se no período entre outubro e março, os valores mais elevados de precipitação média mensal total ocorrem nos meses de dezembro e janeiro, e os valores mais baixos nos meses de julho e agosto, verificando-se neste último o menor de todos. No período entre maio a setembro, também se registam valores baixos de precipitação ([www.ipma.pt](http://www.ipma.pt), 2016).

Os valores médios mensais de humidade relativa mais baixos, registados às 6 horas, ocorrem no mês de agosto com 84% e os mais elevados nos meses de janeiro e fevereiro com 93%. Os valores médios mensais de humidade relativa registados às 18 horas, são mais baixos no mês de agosto, 34% e mais altos nos meses de janeiro e dezembro, 81% e 80% respetivamente ([www.snirh.pt](http://www.snirh.pt), 2016).

A velocidade média anual do vento em Aljustrel é de 3,5 km/h. Os ventos dominantes são do quadrante Oeste (W), seguido do quadrante Noroeste (NW), intensificando-se a ocorrência de ventos com estes rumos nos meses de verão ([www.snirh.pt](http://www.snirh.pt), 2016).

A insolação apresenta alguma regularidade no outono e no inverno, com máximo de 51%. A partir da primavera assiste-se a uma subida acentuada da insolação, até aos meses de verão, com máximo de 90% ([www.ipma.pt](http://www.ipma.pt), 2016).



## 4 Estação de Tratamento de Água do Roxo

### 4.1 Linha de tratamento de água

A Barragem do Roxo, foi construída entre 1963 e 1968, pela Direção Geral dos Serviços Hidráulicos, tendo sido, em 1970, transferida para a responsabilidade da Associação de Regantes e Beneficiários do Roxo. Os objetivos que orientaram a sua edificação prenderam-se com as necessidades hídricas existentes na região, a um primeiro tempo para apoio à atividade agrícola, visando o desenvolvimento do regadio (consubstanciado na criação do Perímetro de Rega do Roxo) e, a um segundo tempo, a partir de 1985, para o abastecimento das populações dos concelhos de Beja e Aljustrel, com a construção da ETA. É utilizada para a produção de água para consumo humano, servindo cerca de 35 500 habitantes, dos dois concelhos (Simões *et al.*, 2008).

Na ETA do Roxo é feito o tratamento da água que permite obter água de boa qualidade para consumo humano (Figura 10). Esta proporciona um tratamento do tipo A3, classificada de acordo com a informação em Anexo do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto onde estão apresentados três níveis decrescentes de qualidade A1, A2 e A3 a que correspondem processos distintos de tratamento para a produção de água para abastecimento (Simões *et al.*, 2008). As águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano com valores de características físicas, químicas, biológicas e microbiológicas que violem os valores máximos admissíveis (VMA) correspondentes às águas da categoria A3 (Decreto-Lei n.º 236/98).



Figura 10 – Estação de tratamento de água do Roxo, fotografia aérea (Fonte: [www.correioalentejo.com](http://www.correioalentejo.com), 2016)

O processo de captação e tratamento da água efetua-se em duas linhas de tratamento, Linha Líquida (LL) e Linha Sólida (LS). Na LL as operações constituem o processo de tratamento de água e na LS realizam-se as operações que integram o processo de tratamento de lamas produzidas nas etapas de decantação e filtração.

Antes de se iniciar o tratamento, propriamente, dito é necessário realizar a captação da água (Figura 11). A água que chega à ETA é captada diretamente da albufeira do Roxo (água superficial), porém apresenta várias impurezas/sujidades como lamas, areias, resíduos sólidos de origem antropogénica, micróbios e bactérias.

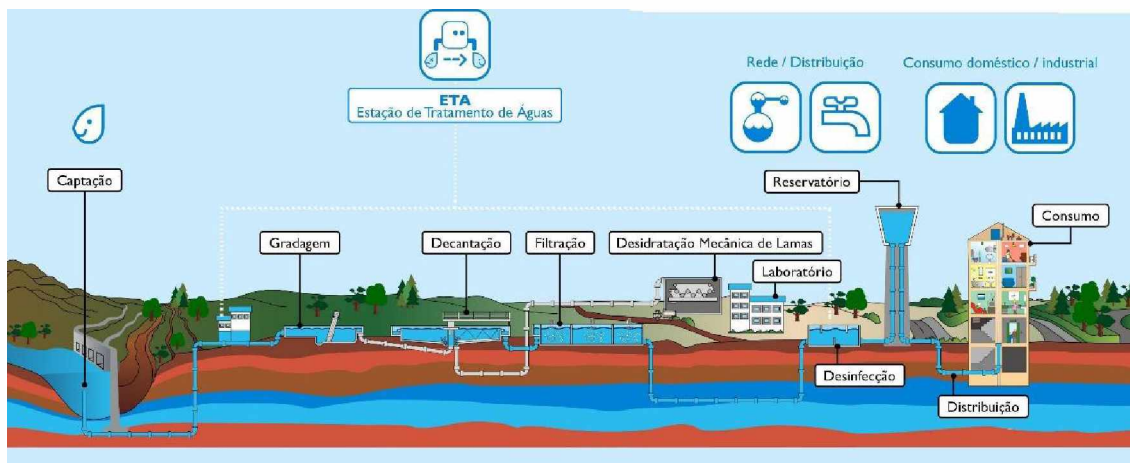


Figura 11 – Linha de tratamento de água (Fonte: [www.agda.pt](http://www.agda.pt), 2016)

Após a sua captação a água segue pelos canais até ao primeiro processo de tratamento a gradagem. Aqui são retirados da água os lixos de maior dimensão como folhas, ramos, embalagens, etc., que ficam retidos em grades por onde a água é forçada a passar. Após a separação das impurezas grosseiras, ocorre a pré-oxidação que consiste numa desinfecção prévia com a adição de dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). Segue-se a fase da Coagulação/Floculação onde são adicionados os seguintes reagentes: coagulante Alba18 (policloreto de alumínio, coagulante inorgânico) polímero Superfloc A100 PWG (floculante orgânico) e carvão ativado (floculante mineral). A coagulação é um processo que permite facilitar a aglomeração das partículas. A floculação é uma operação que promove o contacto das partículas aglomeradas e favorece a sua agregação em flocos facilmente sedimentáveis, através de uma mistura lenta. Depois a água é decantada, ou seja, as partículas em suspensão são separadas da água. Estas partículas, sendo mais pesadas que a água, tenderão a depositar-se no fundo do decantador, clarificando a água e reduzindo em grande percentagem as impurezas. Segue-se a etapa da filtração, em que 50% do caudal da água passa por filtros de areia e os restantes 50% por filtros de carvão ativado, nos quais ficam retidas as pequenas partículas sólidas que ainda possam existir. Regra geral, a filtração é usada como método de afinação da qualidade da água, eliminando a matéria suspensa que não foi removida nas etapas de sedimentação, coagulação e floculação (Alves, 2010). Por fim, a última fase, onde é adicionada uma grande quantidade de  $\text{ClO}_2$  permitindo a eliminação de microrganismos potencialmente nocivos para a saúde dos consumidores, que se designa por desinfecção. O  $\text{ClO}_2$  tem um elevado poder oxidante, logo tem a capacidade de eliminar sabor, odor, ferro e manganês existentes na água. Estas seis fases constituem a LL.

A LS consiste na Desidratação Mecânica das Lamas (DML). As águas residuais resultantes de lavagem dos filtros, bem como as lamas provenientes do processo de decantação, são encaminhadas para um espessador, onde é adicionado um polímero, Superfloc C-496 (floculante orgânico) que facilitará o seu processo de filtração, sendo de seguida filtrada através de um filtro de bandas. Por fim, as lamas residuais são transportadas para um destino final adequado: neste caso, o aterro intermunicipal da AMALGA, em Beja.



## 4.2 Enquadramento geográfico

A ETA do Roxo situa-se junto à Barragem e Albufeira do Roxo (Figura 12). Está localizada a sueste da aldeia de Ervidel, concelho de Aljustrel, distrito de Beja, Baixo Alentejo, na Bacia do Sado, numa posição de charneira entre Beja e Aljustrel (Simões *et al.*, 2008).

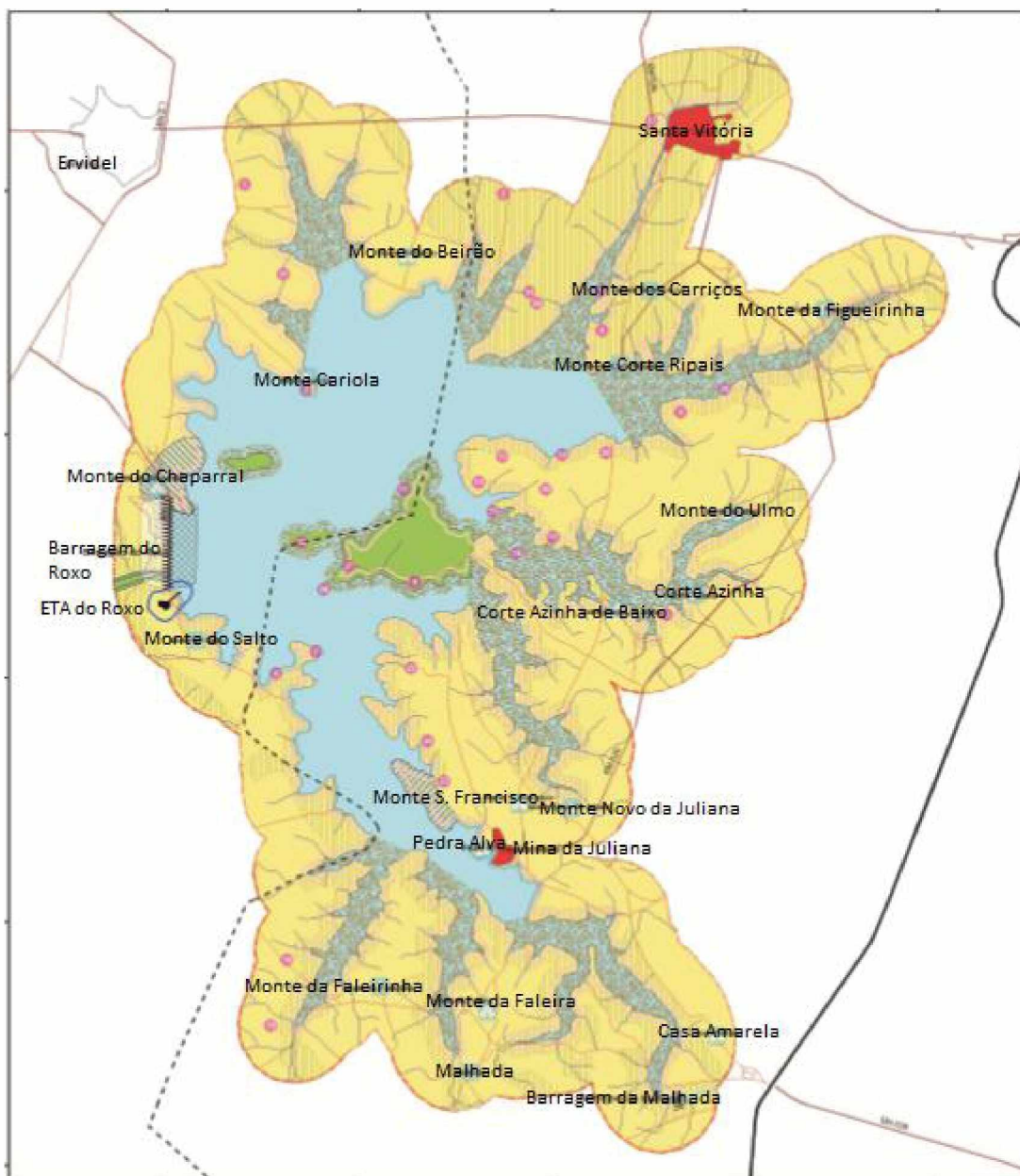


Figura 12 – Localização geográfica da estação de tratamento de água do Roxo (Fonte: [www.apambiente.pt](http://www.apambiente.pt), 2016)

## 5 Metodologias experimentais

### 5.1 Caracterização das lamas da ETA do Roxo

#### 5.1.1 Objetivo

Foi efetuada a caracterização físico-química das lamas da ETA do Roxo na perspectiva da caracterização dos principais riscos/benefícios da sua aplicação ao solo. Na avaliação do risco, foram avaliados os parâmetros referidos no Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de outubro, ou seja, para além dos metais totais, foram analisados os teores em contaminantes orgânicos e a contaminação por microrganismos patogénicos.

#### 5.1.2 Metodologias a aplicar

##### 5.1.2.1 Análise da Lama

A análise da lama contemplou a determinação dos seguintes parâmetros: pH (potenciometria); humidade (gravimetria - secagem a 105°C); matéria orgânica (MO) e correspondente %C orgânico (perda por calcinação a 550°C); condutividade elétrica (CE) (condutimetria a 25°C); Mg total e Ca total (espetrometria de absorção atómica); metais totais: Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni e Hg (espetrometria de absorção atómica, após digestão com água régia), contaminantes orgânicos (alquilo-benzenossulfonatos lineares (LAS), nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados (NPE), compostos bifenílicos policlorados (PCB), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e policlorodibenzodioxinas e furanos (PCDD/F)) e organismos patogénicos (*Escherichia coli* e *Salmonella spp*).

#### 5.1.3 Resultados esperados

A caracterização química dos resíduos e a apreciação do risco/benefício da sua aplicação ao solo.

## **5.2 Caracterização do solo proveniente da área mineira de Aljustrel**

### **5.2.1 Objetivo**

Caracterização das principais propriedades físico-químicas do solo: textura, pH, salinidade, MO, N total, P e K assimiláveis, Ca e Mg totais e os teores totais em elementos traço potencialmente tóxicos (e.g. As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

### **5.2.2 Metodologia a aplicar**

A recolha do solo consistiu numa rede de amostragem com cerca de 75 m<sup>2</sup>. Esta área encontra-se desprovida de qualquer tipo de vegetação e pedras. Para manter a representatividade da amostragem foram criados 15 pontos de recolha de amostras parciais de solo, aleatoriamente. Em cada um destes pontos abriu-se um buraco com cerca de 20 cm de altura. Com uma pá, foi retirada da parede do buraco solo com uma espessura entre 15 mm-25 mm. Estas 15 amostras parciais foram então misturadas e homogeneizadas, originando a amostra global de solo. Após a obtenção da amostra global, esta foi seca em estufa a 95°C durante 8 horas, arrefecida e crivada a 2 mm. A fração supra corresponde ao material mais grosseiro retido no crivo de 2 mm de malha (diâmetro > 2 mm) e a fração infra é o material que atravessa o crivo (diâmetro < 2 mm), ou seja, a terra fina que foi enviada para análise. É nesta última fração que reside a quase totalidade das características do solo mais diretamente relacionadas com a nutrição das plantas, então é por este motivo se vão realizar as análises laboratoriais com esta fração.

A metodologia aplicada para a determinação dos parâmetros em questão foi: textura ou análise granulométrica (método da pipeta); pH (potenciometria direta com eletrodo de vidro combinado, no extrato obtido em água destilada, numa razão solo: água destilada de 1:2,5); salinidade através da CE (condutimetria, no extrato obtido em água destilada razão solo: água destilada de 1:5); MO e correspondente %C orgânico (método de Walkley-Black); Ca e Mg totais (espectrofotometria de absorção atómica após digestão com água régia) e, finalmente, os teores em metais totais: Cu, Zn, Pb, Cr, Cd e Ni (digestão com água régia).

### **5.2.3 Resultados esperados**

Caracterização físico-química e estado nutricional dos solos. Comparação dos teores em elementos potencialmente tóxicos encontrados nos solos com os valores limite (*Guidelines*) existentes para avaliação de solos contaminados.

## 5.3 Ensaios de incubação

### 5.3.1 Objetivo

Estudo do efeito da aplicação de diferentes doses de lama da estação de tratamento de água (LETA) ao solo afetado por atividades mineiras (6, 12, 24, 48 e 96 t MS/ha), de modo a poder escolher as doses de LETA que melhor se possam adequar a uma estratégia de fitoestabilização assistida desses solos. Foi também estudada a necessidade de aplicação simultânea de um corretivo mineral alcalinizante (carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ ), numa dose de aplicação de 11 t/ha.

### 5.3.2 Metodologia a aplicar

Consiste na incubação de 400 g de solo da mina corrigido com diferentes doses de LETA (6, 12, 24, 48 e 96 t MS/ha) e com um corretivo mineral alcalinizante (carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ ), numa dose de aplicação de 11 t/ha (Tabela 1). O solo corrigido (três réplicas por dose e um controlo de solo não-corrigido) foi mantido durante 1 mês em caixas perfuradas, para permitir trocas gasosas, em câmara de ambiente controlado (20°C), a 60% da sua capacidade retenção de água. Após foi analisado o efeito da aplicação dos corretivos nos seguintes parâmetros: pH, CE, MO, metais totais (Cu, Zn e Pb), as metodologias de análise foram as referidas no ponto 5.2.2., metais efetivamente biodisponíveis, Cu, Zn e Pb (extratáveis com  $\text{CaCl}_2$  0,01M) e metais potencialmente biodisponíveis, Cu e Zn (extratáveis com solução mistura de acetato de amónio 0,5M, ácido acético 0,5M e EDTA 0,01M, pH 4,7).

**Tabela 1 – Dosagens de LETA e  $\text{CaCO}_3$  em campo e equivalentes em laboratório nos ensaios de incubação, a adicionar a 400g de solo**

Dose de LETA em campo (t MS/ha)	6	12	24	48	96
Dose de LETA equivalente em laboratório (g)	8,4	16,8	33,7	67,4	134,7
Dose de $\text{CaCO}_3$ em campo (t/ha)	11	11	11	11	11
Dose de $\text{CaCO}_3$ equivalente em laboratório (g)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

### 5.3.3 Resultados esperados

Os resultados obtidos com os ensaios de incubação permitirão a escolha das doses mais adequadas de LETA a aplicar ao solo, as que consentem uma melhoria das suas características nutricionais e, que, ao mesmo tempo, possam contribuir para uma imobilização dos principais metais contaminantes do solo em questão (diminuição da sua fração biodisponível).



## 5.4 Ensaios em vaso

### 5.4.1 Objetivo

Estudo do efeito da aplicação de diferentes doses de LETA, selecionadas nos ensaios de incubação (0, 48, 96 e 144 t/ha), nas propriedades do solo e de uma planta adequada a uma estratégia de fitoestabilização assistida desses solos (*e.g. Agrostis tenuis*).

### 5.4.2 Metodologia a aplicar

A metodologia aplicada compreende a utilização de ensaios em vaso, em estufa sem ambiente controlado. Estes ensaios compreenderam a utilização de vasos com 3 kg de solo cada, corrigido com as doses de LETA (48, 96 e 144 t/ha), selecionadas nos ensaios de incubação (utilização de um controlo de solo não-corrigido, cinco réplicas por dose). Foi testado o efeito da correção mineral com um agente alcalino (carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ ), na dose de 20 t/ha, também selecionada a partir dos resultados obtidos nos ensaios de incubação (Tabela 2). Os vasos foram colocados a 60% da sua capacidade de retenção de água e foi feita a sua rega ocasional de forma a manter a quantidade desejada de água no solo.

**Tabela 2 – Dosagens de LETA e  $\text{CaCO}_3$  em campo e equivalentes em laboratório nos ensaios em vaso, a adicionar a 3 kg de solo**

Dose de LETA em campo (t MS/ha)	48	96	144
Dose de LETA equivalente em laboratório (g)	505,3	1010,5	1515,8
Dose de $\text{CaCO}_3$ em campo (t/ha)	20	20	20
Dose de $\text{CaCO}_3$ equivalente em laboratório (g)	40	40	40

Após 1 semana de incubação, realizou-se a sementeira desses solos com *A. tenuis*, variedade *Sibth*, 250 kg/ha à qual correspondeu uma quantidade de 2,5 g de sementes por vaso, sendo deixada a planta crescer durante 3 meses com rega ocasional. Foram preparados na totalidade quarenta vasos, cinco por cada tratamento: quatro vasos com sementes e um sem sementes, para cada um dos tratamentos, incluindo um tratamento sem nenhum tipo de corretivo.

Depois do crescimento, procedeu-se ao corte da planta para avaliação dos seguintes parâmetros: biomassa vegetal, P (espectrofotometria de absorção molecular após calcinação e digestão ácida da amostra), K (fotometria de chama de emissão após calcinação e digestão ácida da amostra), metais totais: Cu, Pb, Zn, Ca e Mg (espectrofotometria de absorção atômica após calcinação e digestão ácida da amostra). Os solos de cada vaso foram também analisados aos

seguintes parâmetros: pH, CE, MO, metais totais (Cu, Zn e Pb), metais efetivamente biodisponíveis, Cu, Zn e Pb, de acordo com as metodologias referidas no ponto 5.2.2. o N total (método de Kjeldahl) e P e K assimiláveis (Egner-Rhiem).

#### **5.4.3 Resultados esperados**

Com isto espera-se obter a caracterização físico-química e estado nutricional dos solos e das plantas. Avaliar o impacto da correção orgânica com lamas de ETA nas propriedades físico-química dos solos da mina, no estado nutricional das plantas e na imobilização/mobilização dos metais nos solos e na sua acumulação pelas plantas.



## 6 Resultados e Discussão

### 6.1 Caracterização das lamas da ETA do Roxo

Os resultados obtidos da caracterização das lamas da ETA do Roxo podem ser observados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Resultados da caracterização das lamas da ETA do Roxo (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=3)**

	Lamas da ETA do Roxo		Valor Limite Dec.- Lei n.º 276/2009
Parâmetros relacionados com o interesse fertilizante	pH	6,70 $\pm$ 0,00	-
	Condutividade Elétrica (mS/cm)	0,92 $\pm$ 0,01	-
	Matéria Seca (%)	19,0 $\pm$ 0,2	-
	Matéria Orgânica (%)	57,51 $\pm$ 0,13	-
	% C Orgânico	28,76	-
	Ca (g/kg)	295,0 $\pm$ 5,5	-
	Mg (g/kg)	6,2 $\pm$ 0,1	-
Metais Totais (mg/kg MS)	Zn	28,91 $\pm$ 0,79	4
	Cu	20,41 $\pm$ 0,35	300
	Pb	2,67 $\pm$ 1,23	200
	Cd	1,77 $\pm$ 0,08	16
	Cr	<6,67	110
	Hg	0,05 $\pm$ 0,00	450
	Ni	18,18 $\pm$ 0,52	450
Contaminantes orgânicos (mg/kg MS)	LAS	26	5000
	NPE	<0,05	450
	PCB	<7,8	0,8
	PAH	18	6
	PCDD/F	8,7 $\pm$ 3,0	100
Microrganismos Patogénicos	<i>Escherichia coli</i> (UFC/g)	<1x10	<1000
	<i>Salmonella spp</i> (presente/ausente/50 g)	Ausente	Ausente (50g)

**Legenda:** LAS: Alquila-benzenossulfonatos lineares  
NPE: Nonilfenóis e nonilfenóis etoxilados  
PCB: Compostos bifenílicos policlorados  
PAH: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
PCDD/F: Policlorodibenzodioxinas e furanos  
UFC: Unidades formadoras de colónias

A medida da acidez do resíduo orgânico permite perceber se, quando aplicado como corretivo, vai ajudar a corrigir o pH do solo. A lama de ETA possui um pH ligeiramente básico, próximo da neutralidade, este valor pode ajudar ligeiramente a corrigir o pH do solo, principalmente nas dosagens mais elevadas. Possui um teor em matéria orgânica elevado (57,5% na matéria seca (MS)) que lhe confere interesse fertilizante. Apresenta um valor em matéria seca bastante baixo (19%), o que significa que o teor de humidade é de 81%. O elevado teor de humidade da LETA torna o seu transporte e aplicação no solo bastante difícil.

De acordo com os valores obtidos para os teores em metais totais e em microrganismos patogénicos, e comparando-os com os valores-limite do Decreto-lei n.º 276/2009 de 2 de outubro, verifica-se que a lama da ETA do Roxo possuiu teores abaixo dos limites estabelecidos, tornando-a apta para ser utilizada no solo.

No caso do teor em contaminantes orgânicos, os teores em LAS, NPE e PCDD/F são inferiores aos valores estipulados por lei. Ao contrário, os teores em PAH e em PCB apresentam valores acima dos valores-limite aconselhados pelo já referido Decreto-Lei, logo a sua aplicação ao solo agrícola está restringida. Porém, pode continuar a ser interessante o estudo da sua utilização na recuperação de solos degradados por atividades mineiras, onde o grau de exigência relativamente à sua qualidade pode ser menor.

## 6.2 Caracterização do solo da área mineira de Aljustrel

Os resultados obtidos da caracterização do solo proveniente da área mineira de Aljustrel podem ser observados nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4 – Resultados da caracterização do solo da área mineira de Aljustrel (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=3)**

Solo da área mineira de Aljustrel		Valores Referência
		<i>Guidelines</i>
Caracterização Físico-química do solo	pH	$3,16 \pm 0,01$
	Conductividade Elétrica (mS/cm)	$3,80 \pm 0,1$
	WHC (%)	$27,99 \pm 0,90$
	Matéria Seca (%)	$97,33 \pm 0,02$
	Matéria Orgânica (%)	$0,34 \pm 0,09$
	% C Orgânico	0,19
	Ca (g/kg)	$4645,33 \pm 109,90$
	Mg (g/kg)	$30,52 \pm 2,83$
Metais Totais (mg/kg)	Zn	$800,98 \pm 18,24$
	Cu	$228,41 \pm 11,84$
	Pb	$1269,39 \pm 93,42$
	Cd	$2,44 \pm 0,02$
	Cr	$15,34 \pm 0,14$
	Ni	$29,21 \pm 0,92$

É indispensável conhecer o pH dos solos, uma vez que, se eles se apresentarem muito ácidos ou muito alcalinos o desenvolvimento das culturas poderá ser seriamente afetado (Quelhas dos Santos, 1996). Tal como era esperado o solo da área mineira de Aljustrel possui um pH bastante baixo, cerca de 3, logo é considerado um solo muito ácido. Quando os solos se apresentam muito ácidos, como é o caso, a sua fertilidade pode ser gravemente afetada, então é necessária a correção da acidez por calagem, aplicando corretivos minerais alcalinizantes (Quelhas dos Santos, 1996). A matéria orgânica é muito importante, uma vez, que esta se encontra associada à capacidade produtiva dos solos, constituindo a verdadeira base da sua fertilidade (Quelhas dos Santos, 1996). Este solo apresenta um teor em matéria orgânica muito baixo (0,34% na MS), daí os resíduos orgânicos serem benéficos para este solo. A condutividade elétrica obtida atribui a este solo uma classe de salinidade alta, pois encontra-se dentro do intervalo 2,51 – 5,00 mS/cm (INIA, 2000).

Os teores de Zn, Cu e Pb estão acima dos valores-limite estabelecidos pelo *Canadian Soil Quality Guidelines* para uso industrial (CCME, 2006). Utilizaram-se os valores-limite para solos com uso industrial, uma vez que a estratégia de recuperação dos solos não pressupõe o seu uso para produção agrícola, mas somente para recuperação paisagística. As plantas não

são para uso agrícola, ou seja, consumo humano e animal, são para recuperação paisagística de um solo que teve uso industrial.

**Tabela 5 – Análise granulométrica de uma amostra de solo proveniente da área mineira de Aljustrel**

(%ens)					Classe Textural (Classificação)
Areia grossa	Areia fina	Areia (total)	Limo	Argila	
37,08	38,92	76,00	17,24	05,99	Franco-Arenoso

De acordo com a análise granulométrica do solo, este é composto essencialmente por areia, sendo na sua maioria areia fina. O que lhe confere a classe textural de franco-arenoso (o termo franco designa texturas em que as proporções dos vários lotes, areia grossa, areia fina, limo e argila, se encontram mais equilibradas. Esta classe textural é o equivalente a grosseira ou ligeira nas texturas das terras. Este tipo de textura refere-se a terras leves, fáceis de trabalhar, em que a areia é dominante, ou seja, mais de 70% (INIA, 2000).

### 6.3 Ensaios de incubação

Os resultados dos ensaios de incubação do solo da área mineira de Aljustrel, com a lama proveniente da ETA do Roxo e o corretivo mineral com propriedades alcalinas, podem ser observados nas Tabelas 6, 7 e 8.

**Tabela 6 – Resultados dos ensaios de incubação, para matéria seca, pH, condutividade elétrica e matéria orgânica (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=3)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de CaCO <sub>3</sub> (t/ha)	Matéria Seca (%)	pH	CE (mS/cm)	Matéria Orgânica (%)
0	0	75,71 $\pm$ 0,81	3,05 $\pm$ 0,02	3,65 $\pm$ 0,04	0,53 $\pm$ 0,07
0	11	76,65 $\pm$ 0,14	3,89 $\pm$ 0,02	2,99 $\pm$ 0,01	0,54 $\pm$ 0,05
6	0	75,15 $\pm$ 0,41	3,46 $\pm$ 0,06	3,34 $\pm$ 0,11	0,57 $\pm$ 0,13
6	11	75,62 $\pm$ 0,47	4,24 $\pm$ 0,12	2,94 $\pm$ 0,11	0,67 $\pm$ 0,06
12	0	75,14 $\pm$ 0,15	3,83 $\pm$ 0,05	3,11 $\pm$ 0,12	0,59 $\pm$ 0,16
12	11	75,26 $\pm$ 0,06	4,33 $\pm$ 0,08	2,90 $\pm$ 0,09	0,68 $\pm$ 0,03
24	0	74,21 $\pm$ 0,93	4,14 $\pm$ 0,01	3,06 $\pm$ 0,08	0,90 $\pm$ 0,07
24	11	73,55 $\pm$ 0,26	4,30 $\pm$ 0,05	3,00 $\pm$ 0,15	0,73 $\pm$ 0,10
48	0	70,01 $\pm$ 0,32	4,33 $\pm$ 0,00	2,87 $\pm$ 0,05	0,87 $\pm$ 0,08
48	11	71,49 $\pm$ 0,16	4,67 $\pm$ 0,09	2,72 $\pm$ 0,05	0,99 $\pm$ 0,01
96	0	63,97 $\pm$ 0,01	4,64 $\pm$ 0,01	2,54 $\pm$ 0,03	1,09 $\pm$ 0,05
96	11	65,52 $\pm$ 0,96	5,34 $\pm$ 0,05	2,64 $\pm$ 0,03	1,08 $\pm$ 0,36

Algumas características do solo que se encontram sujeitas a maiores alterações devido à aplicação de um corretivo orgânico são os teores em matéria orgânica e a reação do solo (pH) (INIA, 2000). A lama da ETA, aplicada na dose mais elevada (96 t/ha) foi capaz de aumentar o teor em matéria orgânica do solo para o dobro, porém mesmo no ensaio com maior dosagem de LETA, esta permanece baixa. Por razões óbvias houve necessidade de realização de calagem no solo, por este motivo temos duas amostras para cada dosagem, uma com cal e outra sem cal. O aumento do pH foi mais acentuado com a aplicação conjunta da lama com um corretivo mineral com propriedades alcalinas, apesar deste permanecer ácido verifica-se uma melhoria. Se a salinidade ou teor em sais solúveis for muito elevada, as plantas têm dificuldade em se desenvolver e produzir. A avaliação do teor em sais solúveis é efetuada através da condutividade elétrica (INIA, 2000). O efeito na salinidade do solo também foi benéfico, permitindo reduzi-la, contudo esta permanece com uma salinidade alta.



**Tabela 7 – Resultados dos ensaios de incubação, para os teores de metais totais (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=3)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de CaCO <sub>3</sub> (t/ha)	Metais Totais (mg/kg MS)		
		Cu	Zn	Pb
0	0	296,9 $\pm$ 0,0	1232,0 $\pm$ 0,0	381,7 $\pm$ 0,0
0	11	274,2 $\pm$ 0,0	1189,7 $\pm$ 0,0	370,9 $\pm$ 0,0
6	0	289,4 $\pm$ 0,0	1364,9 $\pm$ 0,0	388,6 $\pm$ 0,0
6	11	269,3 $\pm$ 0,0	1153,5 $\pm$ 0,0	364,8 $\pm$ 0,0
12	0	290,1 $\pm$ 0,0	1232,0 $\pm$ 0,0	386,6 $\pm$ 0,0
12	11	336,5 $\pm$ 0,0	1497,7 $\pm$ 0,0	456,5 $\pm$ 0,0
24	0	290,8 $\pm$ 0,0	1153,5 $\pm$ 0,0	424,4 $\pm$ 0,0
24	11	303,2 $\pm$ 1,8	1403,1 $\pm$ 17,4	409,1 $\pm$ 29,2
48	0	271,8 $\pm$ 35,6	1240,0 $\pm$ 371,4	336,5 $\pm$ 32,0
48	11	250,6 $\pm$ 22,5	1189,7 $\pm$ 170,1	421,5 $\pm$ 157,6
96	0	274,8 $\pm$ 66,2	1215,9 $\pm$ 275,1	363,6 $\pm$ 90,8
96	11	308,0 $\pm$ 111,3	1274,3 $\pm$ 334,1	330,2 $\pm$ 39,0

Relativamente ao teor em metais pesados totais no solo (Cu, Zn e Pb), não houve uma variação significativa por aplicação dos corretivos. Porém, comparando com os valores de referência, o Cu e o Zn, obtiveram valores superiores aos de referência, 91 mg/kg e 360 mg/kg, respetivamente. Mas, o Pb está abaixo do valor de referência, 600 mg/kg.

**Tabela 8 – Resultados dos ensaios de incubação, para os teores de metais efetivamente biodisponíveis (EB) e potencialmente biodisponíveis (PB) (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=3)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de CaCO <sub>3</sub> (t/ha)	Cu (mg/kg MS)		Zn (mg/kg MS)	
		EB	PB	EB	PB
0	0	111,4 $\pm$ 4,4	96,7 $\pm$ 9,4	712,0 $\pm$ 122,6	646,2 $\pm$ 110,5
0	11	63,5 $\pm$ 7,5	66,8 $\pm$ 10,4	707,8 $\pm$ 16,2	660,4 $\pm$ 29,6
6	0	90,8 $\pm$ 10,2	76,3 $\pm$ 3,6	742,6 $\pm$ 56,4	625,8 $\pm$ 49,2
6	11	39,7 $\pm$ 10,2	51,4 $\pm$ 6,7	734,4 $\pm$ 61,7	573,4 $\pm$ 62,8
12	0	70,8 $\pm$ 0,4	60,0 $\pm$ 3,8	772,1 $\pm$ 77,3	577,4 $\pm$ 18,6
12	11	26,0 $\pm$ 0,5	50,2 $\pm$ 5,9	685,4 $\pm$ 62,6	638,5 $\pm$ 54,4
24	0	30,0 $\pm$ 5,4	44,1 $\pm$ 8,1	635,9 $\pm$ 66,6	522,9 $\pm$ 76,6
24	11	9,3 $\pm$ 4,8	42,9 $\pm$ 11,1	481,3 $\pm$ 140,2	453,2 $\pm$ 98,4
48	0	14,7 $\pm$ 1,8	24,4 $\pm$ 1,3	489,6 $\pm$ 56,0	366,6 $\pm$ 61,1
48	11	3,8 $\pm$ 0,6	29,3 $\pm$ 8,8	407,6 $\pm$ 143,6	353,9 $\pm$ 33,2
96	0	3,6 $\pm$ 0,2	25,6 $\pm$ 2,8	271,3 $\pm$ 8,4	305,0 $\pm$ 32,4
96	11	0,2 $\pm$ 0,1	16,7 $\pm$ 3,3	8,1 $\pm$ 4,0	125,5 $\pm$ 21,7

Relativamente, aos teores em Cu e Zn biodisponíveis, essa variação foi acentuada. De facto, os teores em Cu e Zn extraíveis por  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, ou efetivamente biodisponíveis (EB), diminuíram para valores muito baixos com a aplicação das doses mais elevadas de lama e  $\text{CaCO}_3$ . Os teores em Cu e Zn extraíveis com solução mistura (acetato de amónio 0,5 M, ácido acético 0,5 M e EDTA 0,01 M, pH 4,7) ou potencialmente biodisponíveis (PB), também diminuíram na sequência da correção do solo, de onde se conclui que, mesmo numa situação de modificação das propriedades do solo (e.g. acidificação ou aumento do teor em compostos orgânicos solúveis), o aumento da fração biodisponível de Cu e Zn não será muito acentuada. O Pb apresenta valores bastantes baixos, ou seja, inferiores ao limite de deteção (LD) ( $\text{LD} = 1,67 \text{ mg/kg}$ ). Por isso, este metal pode ser considerado com uma biodisponibilidade efetiva baixa.

## 6.4 Ensaios em vaso

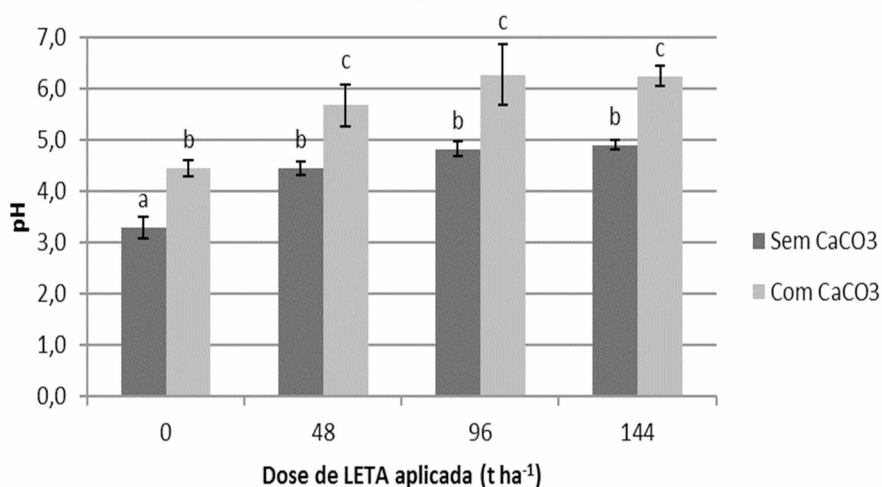
### 6.4.1 Solo

Os resultados da análise aos solos dos ensaios em vaso, do solo da área mineira de Aljustrel com a lama proveniente da ETA do Roxo e o corretivo mineral alcalinizante, podem ser observados nas Tabelas 9 e 10 e nos Gráficos 1, 2, 3, 4, 5, e 6.

**Tabela 9 – Resultados da análise ao solo dos ensaios em vaso, para matéria seca (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=4)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de $\text{CaCO}_3$ (t/ha)	Matéria Seca (%)
0	0	98,0 $\pm$ 0,3
0	20	98,3 $\pm$ 0,2
48	0	97,6 $\pm$ 0,2
48	20	97,6 $\pm$ 0,2
96	0	96,9 $\pm$ 0,1
96	20	96,3 $\pm$ 0,1
144	0	95,6 $\pm$ 0,1
144	20	95,5 $\pm$ 0,3

O aumento do pH foi mais acentuado com a aplicação conjunta de um corretivo mineral com propriedades alcalinas, aumentando-o para o dobro nas doses mais elevadas com LETA (Gráfico 1). Segundo Quelhas dos Santos o solo pode ser classificado quanto à sua reação, então para as dosagens conjuntas de um corretivo mineral o solo é pouco ácido (5,6 a 6,5), nas restantes o solo permanece ácido (4,6 a 5,5), com exceção para o controlo sem corretivo mineral que é classificado como muito ácido ( $< 4,5$ ). Então conclui-se que ocorreram alterações de classificação do solo com a aplicação conjunta, resíduo orgânico e cal.



**Gráfico 1 – Efeitos no pH do tratamento do solo (média,  $\pm$  desvio padrão, n = 4). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD,  $P > 0,05$ )**



A condutividade elétrica não aumentou de forma considerável, com a adição única e exclusiva de LETA ao solo, nem com a adição conjunta de LETA e cal, o que significa que a salinidade do solo também não aumentou (Gráfico 2). Todavia, a classe de salinidade do solo mantém-se alta.

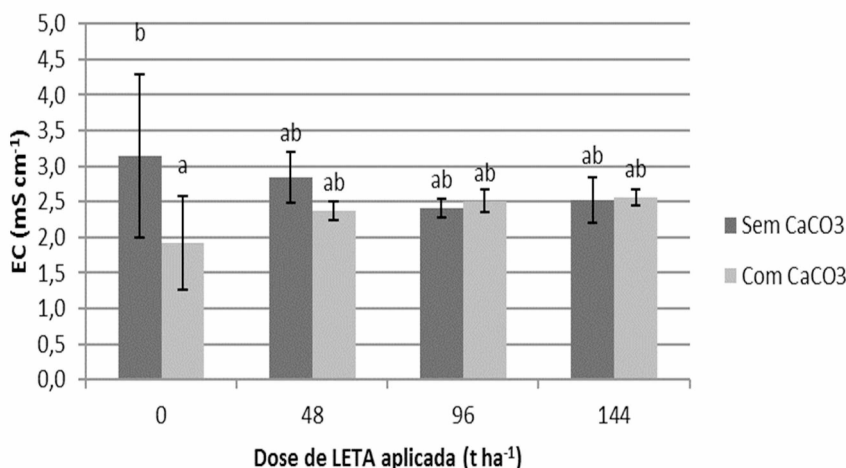


Gráfico 2 – Efeitos na condutividade elétrica do tratamento do solo (média,  $\pm$  desvio padrão,  $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD,  $P > 0,05$ )

A lama da ETA, aplicada na dose mais elevada (144  $\text{t/ha}$ ) foi capaz de aumentar o teor em matéria orgânica do solo significativamente (Gráfico 3). Esta aumentou proporcionalmente à dosagem de LETA. Porém, de acordo com a classificação dos teores em matéria orgânica dos solos e apesar deste aumento os valores de matéria orgânica obtidos permanecem baixos, variando entre 0,7% e 1,4% (Quelhas dos Santos, 1996). Conjugando estes três parâmetros, podemos concluir que o melhor resultado corresponde aos vasos com maior dosagem em LETA, 144  $\text{t/ha}$ , e com a adição de cal.

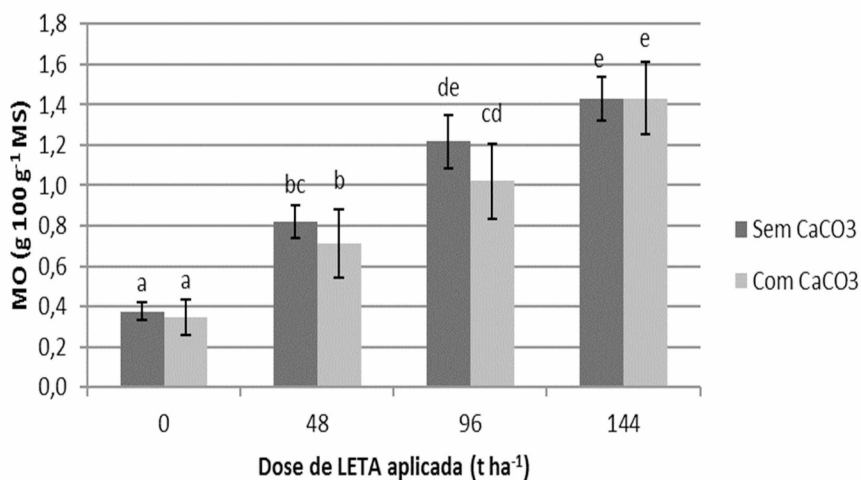


Gráfico 3 – Efeitos na matéria orgânica do tratamento do solo (média,  $\pm$  desvio padrão,  $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD,  $P > 0,05$ )

O azoto, o fósforo e o potássio constituem o grupo dos chamados macronutrientes principais, isto é, aqueles nutrientes que, de um modo geral, são necessários às plantas em maiores quantidades e que, quase sempre, é necessário aplicar aos solos sob a forma de adubos (Quelhas dos Santos, 1996). Por definição, um solo fértil é aquele que é capaz de fornecer à planta os nutrientes em quantidades e proporções adequadas ao seu bom crescimento e desenvolvimento.

A capacidade do solo em fornecer N à planta está intimamente ligada ao seu teor de matéria orgânica (INIA, 2000). O teor de azoto designado por “total” (inclui o orgânico e o amoniacal), que corresponde ao N obtido pelo método de Kjeldahl, dobrou com a adição da LETA e do corretivo mineral alcalinizante. Apesar deste aumento ser maior na dosagem maior de LETA (144 t/ha) com cal, não é um aumento significativo quando comparado com a dosagem imediatamente a baixo (96 t/ha) (Gráfico 4). Os teores em azoto nos solos de regiões temperadas podem variar entre 0,1 e 0,3% (g N/100 g de solo) nos primeiros 15 cm do perfil dos solos, sendo que nas regiões áridas, o mesmo valor pode andar abaixo dos 0,1% (g N/100 g de solo) (Wild, 1993). Classificando Portugal como um país temperado, os controlos com e sem cal e o solo com aplicação conjunta de 48 t/ha de LETA e cal estão abaixo do intervalo referido, os restantes solos encontram-se no limite mínimo do intervalo de concentrações considerado “normal”.

Pode-se concluir que a aplicação de LETA ao solo, nas doses de aplicação 96 e 144 t/ha, contribuiu para um aumento do seu teor em azoto para valores que podem ser considerados “normais”. Para além disso, o facto deste aumento se evidenciar nas dosagens maiores pode dever-se ao aumento da matéria orgânica, que é igualmente superior nestas dosagens.

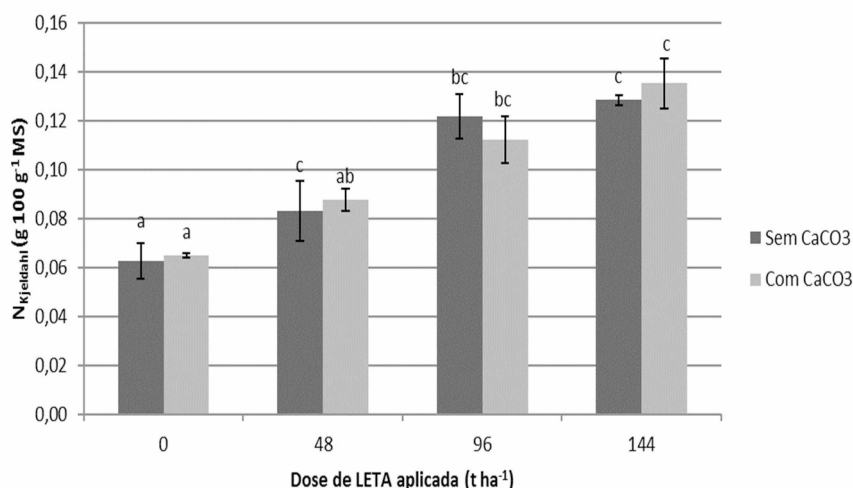


Gráfico 4 – Efeitos do azoto total no tratamento do solo (média,  $\pm$  desvio padrão, n = 4). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, P > 0,05)

O P e o K encontram-se quase sempre nos solos em quantidades elevadas, mas a sua maior parte, apresenta-se em combinações químicas e/ou associações químicas que não são utilizáveis pela planta. Por este motivo, se determinam os P e K assimiláveis. Assim, são definidas as quantidades de P e K que, em termos teóricos, poderiam ser absorvidos pelas plantas (Quelhas dos Santos, 1996).

Em relação ao teor de P assimilável, verifica-se que este não aumentou, apresentando variações acentuadas entre os resultados (Gráfico 5). Avaliando os teores de P, estes são baixos (26 a 50 mg/kg), com exceção para 0 t/ha com cal e 48 t/ha sem cal, cujos valores são médios (51 a 100 mg/kg).

Os coagulantes inorgânicos de alumínio e ferro, são comumente usados nas ETAs, e as lamas residuais são os resíduos desse tratamento. Estas lamas contêm oxihidróxidos de Al e Fe precipitados. Estudos mostram a rápida e quase irreversível adsorção do P pelas lamas, sugerindo, alongo prazo, uma imobilização estável do P nas lamas. Então, a aplicação de lamas provenientes de ETAs pode conduzir a uma deficiência em P assimilável (Ippolito, 2011). Os baixos teores obtidos, podem ser justificados com o facto de a ETA do Roxo usar um coagulante inorgânico de alumínio (policloreto de alumínio), logo o uso deste coagulante potencia a que as lamas adsorvam o P existente no solo aquando da mistura.

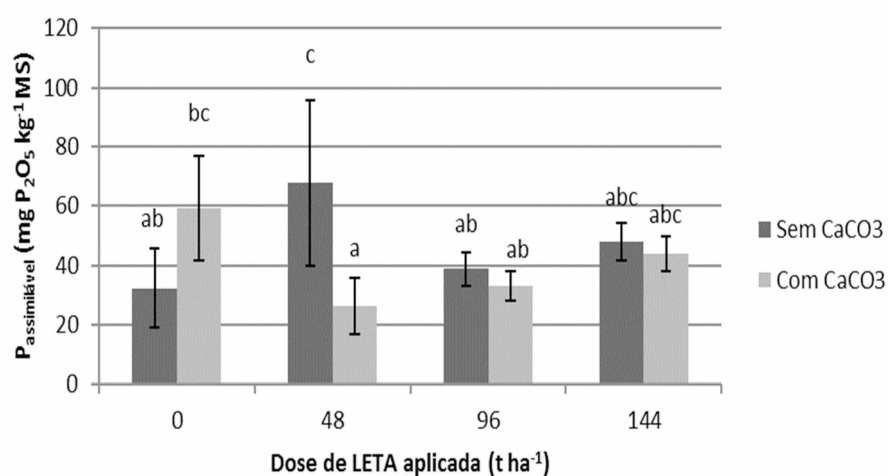


Gráfico 5 – Efeitos do P assimilável no tratamento do solo (média,  $\pm$  desvio padrão,  $n = 4$ ). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD,  $P > 0,05$ )

O teor em K assimilável aumentou no solo por aplicação conjunta das doses de LETA e cal de forma bastante significativa (Gráfico 6), principalmente para a dosagem 144 t/ha mais calagem.

Os teores em K são muito baixos (< 25 mg/kg), com exceção para a dosagem 144 t/ha mais cal que é apenas baixo (26 a 50 mg/kg) (Quelhas dos Santos, 1996).

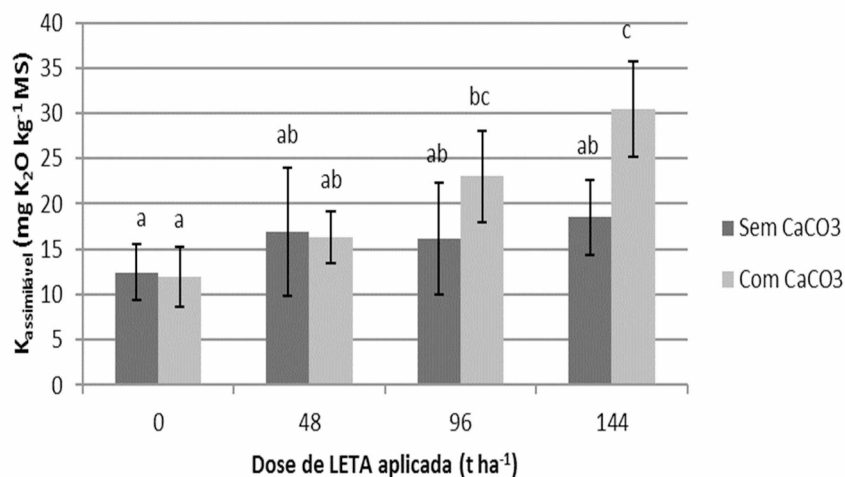


Gráfico 6 – Efeitos do K assimilável no tratamento do solo (média,  $\pm$  desvio padrão, n = 4). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, P > 0,05)

De acordo com os dados observados para os macronutrientes principais N, P e K, conclui-se que a aplicação de LETA não foi capaz de fornecer os macronutrientes em doses suficientes a uma boa nutrição vegetal, devendo ter sido utilizada uma suplementação com fertilizante mineral.

Os metais totais servem para “provar” que as lamas não alteraram o solo em termos de metais, sendo estas praticamente isentos deles. Relativamente ao teor em metais pesados totais no solo utilizado no ensaio (Cu, Zn e Pb) foram, respetivamente, 268,8; 575,7 e 1092,7 mg/Kg, os quais não aumentaram por incorporação da LETA.

Relativamente aos resultados das análises ao solo dos ensaios em vaso, para os teores de metais efetivamente biodisponíveis, eles indicam a fração desses metais que se encontra na forma passível de ser assimilada pela planta (Tabela 10). Relativamente, aos teores em Cu e Zn biodisponíveis, essa variação foi acentuada. De facto, os teores em Cu, Zn extraíveis por CaCl<sub>2</sub> 0,01 M ou efetivamente biodisponíveis (EB), diminuíram para valores muito baixos com a aplicação das doses mais elevadas de lama e CaCO<sub>3</sub>. Principalmente para o Cu, este facto indica que estes metais podem ser considerados com uma biodisponibilidade efetiva baixa. O Pb apresenta valores com muita variabilidade. Alguns não chegam ao limite de deteção, LD (< LD = 1,67 mg/kg), os restantes são igualmente bastantes baixos, ao contrário do valor obtido antes do tratamento do solo, o que significa que a adição de lamas ao solo teve uma grande influência neste metal.

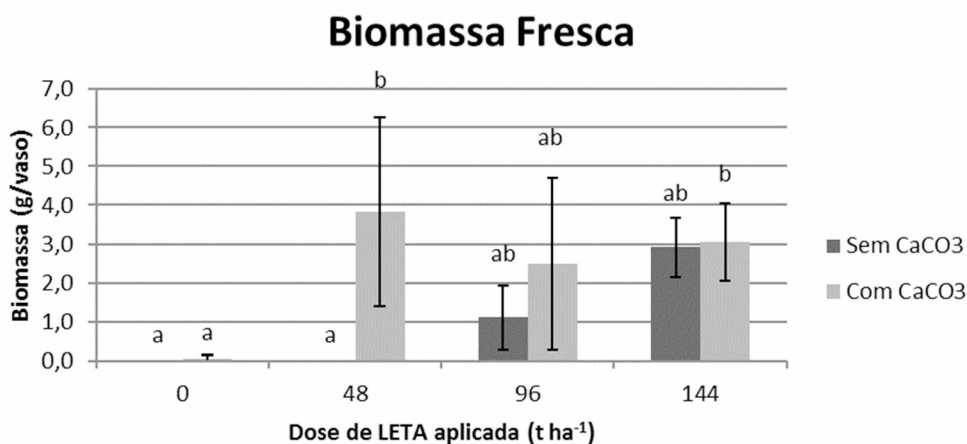
**Tabela 10 – Resultados das análises ao solo dos ensaios em vaso, para os teores de metais efetivamente biodisponíveis (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=4)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de $\text{CaCO}_3$ (t/ha)	Teores de Metais Efetivamente Biodisponíveis		
		Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)
0	0	75,2 $\pm$ 42,8	387,3 $\pm$ 213,0	< LD
0	20	18,4 $\pm$ 9,3	165,8 $\pm$ 105,9	< LD
48	0	12,6 $\pm$ 9,5	263,2 $\pm$ 153,7	9,4 $\pm$ 12,0
48	20	0,7 $\pm$ 0,6	34,0 $\pm$ 22,8	0,8 $\pm$ 3,4
96	0	3,4 $\pm$ 4,6	90,8 $\pm$ 59,8	4,3 $\pm$ 1,8
96	20	0,6 $\pm$ 0,9	39,3 $\pm$ 38,7	< LD
144	0	2,0 $\pm$ 0,6	110,2 $\pm$ 28,8	4,4 $\pm$ 0,1
144	20	0,3 $\pm$ 0,1	20,9 $\pm$ 13,5	2,6 $\pm$ 0,2

### 6.4.2 Plantas

Os resultados da análise às plantas provenientes dos ensaios em vaso do solo da mina de Aljustrel com a lama proveniente da ETA do Roxo e o corretivo mineral alcalinizante, podem ser observados no Gráfico 10 e nas Tabelas 11, 12, 13, 14 e 15.

As plantas germinaram em todos os vasos com as doses de 96 e 144 t/ha, com e sem cal. Nos vasos com a dosagem 48 t/ha germinaram em todos os que possuíam corretivo mineral com propriedades alcalinas. Houve também a presença da planta em dois vasos sem adição de LETA com cal (Gráfico 7). Porém, a quantidade de amostra de biomassa fresca obtida em cada vaso referido foi muito baixa, e as suas raízes pouco profundas, o que poderá eventualmente, ter influenciado os resultados obtidos nas análises efetuadas à posteriori.


**Gráfico 7 – Biomassa fresca das plantas no tratamento do solo (média,  $\pm$  desvio padrão, n = 4). Os valores marcados com a mesma letra não são significativamente diferentes (teste de Tukey HSD, P > 0,05)**



Como já foi referido anteriormente, a quantidade de amostra era bastante reduzida, por isso, foram consideradas apenas as análises, cuja massa de biomassa fresca fosse superior a 1 g/vaso. Dado que existe muita variabilidade nos resultados dos metais totais, provavelmente devido à quantidade de amostra, optou-se por usar a média e o desvio padrão globais das amostras e não avaliar os efeitos individuais dos tratamentos (Tabela 11).

Em termos genéricos, estas plantas para serem adequadas a uma estratégia de fitoestabilização, devem concentrar pouco metal nas suas folhas, de forma a que o material colhido não tenha que ser tratado como resíduo.

**Tabela 11 – Resultados das análises às plantas dos ensaios em vaso, para os teores de metais totais (valores médios,  $\pm$  desvio padrão, n=4)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de CaCO <sub>3</sub> (t/ha)	Metais Totais (mg/kg)		
		Cu	Zn	Pb
<b>48</b>	20	35,5 $\pm$ 6,6	423,5 $\pm$ 272,4	5,3 $\pm$ 50,8
<b>96</b>	20	35,7 $\pm$ 14,6	281,4 $\pm$ 11,1	29,1 $\pm$ 82,8
<b>144</b>	0	31,5 $\pm$ 3,3	684,6 $\pm$ 164,2	22,1 $\pm$ 8,4
<b>144</b>	20	37,0 $\pm$ 5,5	269,8 $\pm$ 119,9	25,3 $\pm$ 16,2
<b>Média <math>\pm</math> desvio-padrão</b>		<b>34,9 <math>\pm</math> 7,5</b>	<b>414,8 <math>\pm</math> 141,9</b>	<b>20,5 <math>\pm</math> 39,5</b>

Considerando os resultados obtidos para os teores em metais na parte aérea da *A. tenuis*, não nos é possível fazer a sua análise à luz da legislação nacional, uma vez que não existe qualquer tipo de legislação portuguesa que fixe valores-limite para metais em plantas. Porém, para ser possível ter uma noção dos resultados obtidos em relação, aos teores em Cu, Zn e Pb foram utilizadas normas existentes que sugerem intervalos de concentrações para os metais em questão em plantas contaminadas e que avaliam os níveis máximos de tolerância de vários elementos em alimentos para animais (Tabela 12). Estas podem ser utilizadas na avaliação do risco da aplicação de resíduos orgânicos em solos onde se desenvolvam pastagens, uma vez que os animais podem consumir essas plantas, contribuindo para a entrada daqueles elementos na cadeia alimentar humana. Avaliando as médias globais dos teores de Cu, Zn e Pb nas folhas da *A. tenuis*, estas, à exceção do Zn encontram-se dentro dos intervalos aconselhados e nenhum é superior aos níveis máximos de tolerância exigidos para estes metais na dieta alimentar de gado bovino.

Em Alvarenga *et al.* (2014) foi realizado um estudo semelhante, ou seja, fitoestabilização com *A. tenuis* em solos contaminados pela atividade mineira. Aqui foram estudados dois tipos de corretivos orgânicos, um composto de resíduos sólidos urbanos e um composto de resíduos verdes com fertilizante e cal, cujos resultados para os metais totais foram bastante inferiores quando comparados com os obtidos neste estudo. Contudo, em Alvarenga *et al.* (2008) foi realizado um outro estudo de fitoestabilização, com *Lolium perenne* (*perennial ryegrass*), também em solos contaminados pela atividade mineira e com os mesmos dois tipos de corretivos

orgânicos, em que os resultados dos teores em metais totais foram superiores para o Cu, bastante superiores para o Pb e bastante inferiores para o Zn.

**Tabela 12 – Concentração dos elementos potencialmente tóxicos nas plantas (média global dos resultados) (média  $\pm$  desvio padrão, n=16); concentrações típicas encontradas na literatura para plantas contaminadas (Kabata-Pendias e Pendias, 2001); e níveis máximos de tolerância para o gado bovino (National Research Council, 2005)**

Elemento	Concentração na planta (mg/kg MS)	Intervalo de concentrações em plantas contaminadas (mg/kg MS)	Níveis máximos de tolerância para o gado bovino (mg/kg MS)
<b>Cu</b>	34,9 $\pm$ 7,5	20 - 100	40
<b>Zn</b>	414,8 $\pm$ 141,9	30 - 300	500
<b>Pb</b>	20,5 $\pm$ 39,5	100 - 400	100

O fator de acumulação (FA) é a razão entre a concentração de metal na folha e a concentração do metal total no solo. Idealmente, o FA seria inferior a 1, que indica a utilidade da planta numa estratégia de fitoestabilização, uma vez que age como um não assimilador de metal (Kidd *et al.*, 2009). Os resultados obtidos foram FA (Cu) e FA (Pb)  $\ll$  1, e FA (Zn)  $<$  1, logo a *A. tenuis* pode ser utilizada na fitoestabilização de solos contaminados pela atividade mineira (Tabela 13).

**Tabela 13 – Resultados das concentrações dos metais totais para o solo e para as plantas; e fatores de acumulação desses mesmos metais (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=4)**

Dose de LETA (t/ha)	Metais Totais (mg/kg)		
	Cu	Zn	Pb
<b>Solo</b>	268,8 $\pm$ 88,8	575,7 $\pm$ 98,6	1092,7 $\pm$ 807,6
<b>Planta</b> (média)	34,9 $\pm$ 7,5	414,8 $\pm$ 141,9	20,5 $\pm$ 39,5
<b>FA</b> (médio)	0,13	0,72	0,02

É do solo que a planta retira a quase totalidade dos nutrientes. Os teores dos elementos existentes nas plantas refletem a capacidade do solo para os fornecer. Então, podem tomar-se como medida de avaliação da sua fertilidade. Pode-se observar que o teor em potássio aumentou na planta por aplicação das doses de LETA de forma ligeiramente significativa (Tabela 14). Em relação ao teor de fósforo, verifica-se que este praticamente não se alterou com a aplicação de LETA e cal.

Em Alvarenga *et al.* (2008) os resultados obtidos para o K foram inferiores quando comparados com os obtidos neste estudo. Quanto aos valores de P, estes foram bastante inferiores o que revela, mais uma vez, uma elevada carência em fósforo.

**Tabela 14 – Resultados das análises às plantas dos ensaios em vaso, para os macronutrientes principais (valores médios,  $\pm$  desvio padrão, n=4)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de CaCO <sub>3</sub> (t/ha)	Macronutrientes Principais	
		K <sub>total</sub> (g K kg <sup>-1</sup> MS)	P <sub>total</sub> (g P kg <sup>-1</sup> MS)
48	20	77,2 $\pm$ 132,2	1,1 $\pm$ 1,5
96	20	101,1 $\pm$ 128,2	0,7 $\pm$ 1,6
144	0	135,0 $\pm$ 13,4	1,0 $\pm$ 0,3
144	20	116,0 $\pm$ 121,6	1,0 $\pm$ 0,3

O cálcio existe na forma de catião e como parte insolúvel dos minerais do solo, principalmente nas formas de carbonato, hidróxido e óxido, mas em meio ácido forma compostos iônicos que são facilmente arrastados por lixiviação. As formas disponíveis Ca<sup>2+</sup> são adsorvidas pelos colóides do solo. Por troca iônica, passam para o solo e depois é absorvido pelas plantas (Salvador, 2011). Os resultados obtidos para o Ca são baixos quando comparados com os resultados conseguidos em Alvarenga *et al.* (2008) e não são significativamente diferentes entre si. Estes resultados podem incidir no facto de estarmos na presença de solos com pHs baixos. Pois em solos ácidos, apesar de apresentarem quantidades totais de Ca significativas, as situações de carência podem ocorrer, criando às plantas dificuldades em adsorver o Ca (INIA, 2000).

O magnésio apresenta, no solo, teores menores do que o cálcio porque é mais solúvel e sujeito, então, às perdas por lixiviação. O magnésio é fornecido sob a forma de iões Mg<sup>2+</sup> pelo sistema de troca do solo. O magnésio é parte da clorofila e a sua insuficiência aparece com um amarelado entre as nervuras das folhas mais velhas (Salvador, 2011). Tal como no Ca, as situações de deficiência de Mg surgem, geralmente, em solos ácidos (INIA, 2000). É também possível observar-se que a diferença entre os valores obtidos é ligeiramente significativa e que a adição de cal não teve um efeito muito considerável nas concentrações de Mg, uma vez que a calagem promove o aumento das concentrações de Ca e Mg. Quando comparados com as concentrações alcançadas em Alvarenga *et al.* (2008), os teores em Mg são bastante superiores.

**Tabela 15 – Resultados das análises às plantas dos ensaios em vaso, para os macronutrientes secundários (valores médios,  $\pm$  desvio-padrão, n=4)**

Dose de LETA (t/ha)	Dose de CaCO <sub>3</sub> (t/ha)	Macronutrientes Secundários (g/kg)	
		Ca	Mg
48	20	5,3 $\pm$ 1,6	14,7 $\pm$ 5,4
96	20	5,8 $\pm$ 1,5	14,6 $\pm$ 1,1
144	0	4,3 $\pm$ 0,3	12,1 $\pm$ 1,4
144	20	5,6 $\pm$ 1,4	16,3 $\pm$ 1,8



## 7 Conclusão

A caracterização físico-química da lama de ETA do Roxo, baseou-se na análise de parâmetros relacionados com o seu interesse fertilizante, metais totais, contaminantes orgânicos e microrganismos patogénicos, de onde se conclui que:

- A LETA possui um pH de 6,7, logo pode ajudar ligeiramente a corrigir o pH do solo, principalmente nas dosagens mais elevadas. Tem um teor em MO elevado (57,5% na matéria seca (MS)) que lhe confere interesse fertilizante. Apresenta um valor em MS bastante baixo (19%), o que significa que o teor de humidade é de 81%, dificultando o seu transporte e aplicação no solo.
- De acordo com os valores obtidos para os teores em metais totais e em microrganismos patogénicos, e comparando-os com os valores-limite do Decreto-lei n.º 276/2009 de 2 de outubro, verifica-se que a LETA possuiu teores abaixo dos limites estabelecidos, tornando-a apta para ser utilizada no solo.
- No caso do teor em contaminantes orgânicos, os teores em LAS, NPE e PCDD/F são inferiores aos valores estipulados por lei. Porém, os teores em PAH e em PCB apresentam valores acima dos valores-limite aconselhados pelo já referido Decreto-Lei, logo a sua aplicação ao solo agrícola está restringida. Contudo, continua a ser interessante o estudo da sua utilização na recuperação de solos degradados por atividades mineiras, onde o grau de exigência relativamente à sua qualidade é menor.

A caracterização do solo da área mineira de Aljustrel consistiu na análise físico-química, metais totais e textura, em que é possível tirar as seguintes conclusões:

- O solo possui um pH bastante baixo, cerca de 3, logo é considerado um solo muito ácido. Apresenta um teor em MO muito baixo (0,34% na MS), daí os resíduos orgânicos serem benéficos para este solo. A CE obtida atribui a este solo uma classe de salinidade alta e tem um valor de MS elevado, conferindo-lhe um teor de humidade na ordem dos 3%.
- Os teores de Zn, Cu e Pb estão acima dos valores-limite estabelecidos pelo *Canadian Soil Quality Guidelines* para uso industrial, 360, 91 e 600mg/kg, respetivamente.
- De acordo com a análise granulométrica do solo, este é composto essencialmente por areia, sendo na sua maioria areia fina, o que lhe confere a classe textural de franco-arenoso. Esta classe textural é o equivalente a grosseira ou ligeira nas texturas das terras, referindo-se terras leves, fáceis de trabalhar, em que a areia é dominante (>70%).

Após os ensaios de incubação do solo da área mineira de Aljustrel, com a lama proveniente da ETA do Roxo e o corretivo mineral com propriedades alcalinas, foram realizadas análises físico-químicas, com metais pesados, efetivamente biodisponíveis e potencialmente biodisponíveis, daqui retirou-se que:

- A lama da ETA, aplicada na dose mais elevada (96 t/ha) foi capaz de aumentar o teor em MO do solo para o dobro, porém mesmo no ensaio com maior dosagem de LETA, esta permanece baixa. Como houve necessidade de calagem, o aumento do pH foi mais acentuado com a aplicação conjunta de um corretivo mineral com propriedades alcalinas e 96 t/ha de LETA, apesar deste permanecer ácido verifica-se uma melhoria (5,4). O efeito na salinidade do solo também foi benéfico, permitindo reduzi-la, contudo esta permanece com uma salinidade alta. Por fim a MS, também foi diminuindo, o que significa que o teor de humidade aumenta proporcionalmente à dosagem de LETA.
- Relativamente ao teor em metais pesados totais no solo (Cu, Zn e Pb), não houve uma variação significativa por aplicação dos corretivos. Porém, comparando com os valores de referência, o Cu e o Zn, obtiveram valores superiores aos de referência, 91 mg/kg e 360 mg/kg, respetivamente. Mas, o Pb está abaixo do valor de referência, 600 mg/kg.
- Quanto, aos teores em Cu e Zn biodisponíveis, essa variação foi acentuada. Os teores em Cu e Zn efetivamente biodisponíveis (EB), diminuíram para valores muito baixos com a aplicação das doses mais elevadas de lama e  $\text{CaCO}_3$ . Os teores em Cu e Zn potencialmente biodisponíveis (PB), também diminuíram na sequência da correção do solo, de onde se conclui que, mesmo numa situação de modificação das propriedades do solo, o aumento da fração biodisponível de Cu e Zn não será muito acentuada. O Pb apresenta valores bastantes baixos ( $< \text{LD} = 1,67 \text{ mg/kg}$ ), então, este metal pode ser considerado com uma biodisponibilidade efetiva baixa.

Por fim com os ensaios em vaso foi possível tirar as conclusões finais quanto à experiência de fitoestabilização do solo da área mineira de Aljustrel, com a lama proveniente da ETA do Roxo e o corretivo mineral alcalinizante. No solo foram realizadas análises físico-químicas, com metais pesados, totais e efetivamente biodisponíveis e macronutrientes principais. Nas plantas determinou-se a biomassa fresca, metais totais, macronutrientes principais e secundários, em se pode concluir que:

- O aumento do pH foi mais acentuado com a aplicação conjunta de um corretivo mineral com propriedades alcalinas, aumentando-o para o dobro nas doses mais elevadas com LETA. Nestas, principalmente com 144 t/ha aumentou o teor em MO do solo significativamente. Porém, uma vez que se encontram no intervalo 0,7% e 1,4% tem uma classificação de baixo teor. A CE não aumentou de forma considerável, com a adição única e exclusiva de LETA ao solo, nem com a adição conjunta de LETA e cal, o que significa que a salinidade do solo também não aumentou. Conjugando estes três parâmetros, podemos concluir que o melhor resultado corresponde aos vasos com maior dosagem em LETA, 144 t/ha, e com a adição de cal.
- Relativamente ao teor em metais pesados totais no solo utilizado no ensaio (Cu, Zn e Pb) foram, respetivamente, 268,8; 575,7 e 1092,7 mg/Kg, os quais não aumentaram por

incorporação da LETA. Quanto, aos teores em Cu e Zn efetivamente biodisponíveis, essa variação foi acentuada. Estes diminuíram para valores muito baixos com a aplicação das doses mais elevadas de lama e  $\text{CaCO}_3$ . Principalmente para o Cu, este facto indica que estes metais podem ser considerados com uma biodisponibilidade efetiva baixa. O Pb apresenta valores com muita variabilidade, mas alguns não chegam ao limite de deteção, LD ( $\text{LD} = 1,67 \text{ mg/kg}$ ), os restantes são igualmente bastantes baixos, ao contrário do valor obtido antes do tratamento do solo, o que significa que a adição de lamas ao solo teve uma grande influência neste metal.

- No que diz respeito aos macronutrientes principais (N, K e P), o N aumentou na dosagem maior de LETA (144 t/ha) com cal, porém não é um aumento significativo quando comparado com a dosagem imediatamente a baixo (96 t/ha). Então, a aplicação de LETA ao solo, nas doses de aplicação 96 e 144 t/ha, contribuiu para um aumento do seu teor em azoto para valores que podem ser considerados “normais”. Para além disso, o facto deste aumento se evidenciar nas dosagens maiores pode dever-se ao aumento da matéria orgânica, que é igualmente superior nestas dosagens. Em relação ao teor de P assimilável, verifica-se que este não aumentou, apresentando variações acentuadas entre os resultados. Avaliando os teores de P, estes são baixos (26 a 50 mg/kg), o que pode ser justificado com o facto de a ETA do Roxo usar um coagulante inorgânico de alumínio (policloreto de alumínio). O uso deste coagulante promove a adsorção do P existente no solo aquando da mistura. O teor em K assimilável aumentou no solo por aplicação conjunta das doses de LETA e cal de forma bastante significativa, principalmente para a dosagem 144 t/ha mais calagem. Os teores em K são, porém, ainda muito baixos ( $< 25 \text{ mg/kg}$ ), com exceção para a dosagem 144 t/ha mais cal que é apenas baixo (26 a 50 mg/kg). De acordo com os dados observados para os macronutrientes principais N, P e K, conclui-se que não foram fornecidos macronutrientes suficientes, sendo necessária a adição de um adubo mineral numa estratégia de fitoestabilização destes solos com LETA.
- As plantas germinaram em todos os vasos com as doses de 96 e 144 t/ha, com e sem cal. Nos vasos com a dosagem 48 t/ha germinaram em todos os que possuíam corretivo mineral com propriedades alcalinas. Houve também a presença da planta em dois vasos sem adição de LETA com cal.
- Dado que existiu muita variabilidade nos resultados dos metais totais, optou-se por usar a média e o desvio padrão globais das amostras e não avaliar os efeitos individuais dos tratamentos. Avaliando as médias globais dos teores de Cu, Zn e Pb nas folhas da *A. tenuis*, estas, à exceção do Zn encontram-se dentro dos intervalos aconselhados e nenhum é superior aos níveis máximos de tolerância exigidos para estes metais na dieta alimentar de gado bovino (National Research Council, 2005). Quanto ao FA os

resultados obtidos foram FA (Cu) e FA (Pb)  $<< 1$ , e FA (Zn)  $< 1$ , logo a *A. tenuis* pode ser utilizada na fitoestabilização de solos contaminados pela atividade mineira.

Resumindo, a aplicação de algumas das doses de LETA e cal foram capazes de melhorar as características do solo (pH, MO, N e conteúdo K), a diminuir de metal extratabilidade / biodisponibilidade (especialmente para Cu e Zn), e permitir o crescimento das plantas, o que era impossível no solo não corrigido. Analisando os resultados, acredita-se que poderiam ter sido alcançados melhores resultados no crescimento da planta se tivesse sido utilizada adubação mineral, especialmente com P, devido a sua concentração extraível no solo permanecerem baixas, mesmo após a correção do solo com LETA. Na verdade, a LETA poderia estar a contribuir para a deficiência de P na planta. O efeito mais relatado da LETA é a sua grande capacidade para absorver e reduzir o P disponível para as plantas. Este é um prejuízo se os níveis de P no solo forem reduzidos, abaixo dos necessários para as plantas. Por outro lado, a aplicação de LETA pode ser uma vantagem na redução dos níveis excessivos de P em resíduos orgânicos ou em áreas com P em excesso.

A partir dos resultados, é possível recomendar a aplicação de 96 ou 144 t/ha de LETA, com a aplicação simultânea de cal (20 t/ha  $\text{CaCO}_3$ ), que permitiu uma cobertura de planta com *Agrostis tenuis*. É importante referir que, a utilização de resíduos orgânicos em solos, nomeadamente agrícolas, é uma prática que deve ser incentivada, com benefícios na melhoria das características do solo e, não menos importante, com benefícios ambientais consideráveis, evitando a sua deposição em aterro. Em relação a concentrações de elementos traço nas plantas, as concentrações de Pb foram menores do que os valores típicos para plantas contaminadas, mas o mesmo não aconteceu para Cu e Zn, especialmente em dosagens mais elevadas. Tendo isto em conta, deve-se testar uma planta diferente, ou diminuir a dosagem de LETA a aplicar, a fim de diminuir o risco de os elementos potencialmente tóxicos entrarem na cadeia alimentar, o que não é desejado numa estratégia fitoestabilização.

## 8 Bibliografia

- Abreu, A. O. C., 1977. Análise Biofísica do Solo. Universidade de Évora, Évora. Portugal
- Alexandre, C., 2012. Funções, usos e degradações do solo. Seminário “Proteção do solo e combate à desertificação: oportunidade para as regiões transfronteiriças”. Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo. ICAAM e Dep. Geociências, Universidade de Évora Bragança. Portugal
- Alvarenga, P.; Araújo, M.F.; Silva, J.A.L., 2004. Elemental uptake and root-leaves transfer in *Cistus ladanifer* L. growing in a contaminated pyrite mining are (Aljustrel – Portugal). Water, Air, and Soil Pollution. Vol. 152, pp 81-96
- Alvarenga, P.; Gonçalves, A.P.; Fernandes, R.M.; de Varennes, A.; Vallini, G.; Duarte, E. e Cunha-Queda, A.C., 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using *perennial ryegrass*. Science Direct
- Alvarenga, P.; Gonçalves, A.P.; Fernandes, R.M.; de Varennes, A.; Vallini, G.; Duarte, E. e Cunha-Queda, A.C., 2009a. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics. Chemosphere
- Alvarenga, P.; Palma, P.; Gonçalves, A.P.; Fernandes, R.M.; de Varennes, A.; Vallini, G.; Duarte, E. e Cunha-Queda, A.C., 2009b. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (II) Effects on soil biochemical and ecotoxicological characteristics. Chemosphere
- Alvarenga, P.; Fernandes, R.M.; Varennes, A.; Vallini, G.; Duarte, E.; Cunha-Queda, A.C., 2011. Utilização de *Lolium perenne* L. na fitoestabilização controlada de solos degradados por atividades mineiras, Revista Ciências Agrárias. Lisboa. Portugal
- Alvarenga, P., 2012. Manual de apoio às aulas de Proteção e Reabilitação de Solos. Fitorremediação, Proteção e Reabilitação de Solos. Escola Superior Agrária - Instituto Politécnico de Beja, Beja, Portugal
- Alvarenga, P.; Varennes, A.; Cunha-Queda, A.C., 2014. The Effect of Compost Treatments and A Plant Cover with *Agrostis tenuis* on the Immobilization/Mobilization of Trace Elements in a Mine-Contaminated Soil, International Journal of Phytoremediation
- Alvarenga, P., 2015. Phytoremediation as a soil remediation technology. Escola Superior Agrária – Instituto Politécnico de Beja, Universidade Politécnica de Valência, Valência, Espanha
- Alves, C., 2010. Tratamento de Águas de Abastecimento, 3ª Edição. Porto. p. 11; 45; 53; 80; 131; 175; 207
- Anselmo, A.; Jones, C., 2005. Fitorremediação de Solos Contaminados – O Estado da Arte. XXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção – Porto Alegre, RS, Brasil

- Carvalho, D.; Goínhas, J.; Oliveira, V.; Ribeiro, A., 1971. Observações sobre a geologia do sul de Portugal e consequências metalogenéticas. Estudos Notas e Trabalhos do SFM 20/1-2, 153199
- Castaldi; Paola, 2014. Water treatment residues as accumulators of oxoanions in soil. Sorption of arsenate and phosphate anions from an aqueous solution, Journal of Hazardous Materials
- CCME, 2006. Canadian Environmental Quality Guidelines: Chapter 7. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- [http://www.ccme.ca/publications/cegg\\_rcqe.html?category\\_id=124](http://www.ccme.ca/publications/cegg_rcqe.html?category_id=124) (consultado em 8 de junho 2016)
- Colaço, F. P., 2007. Junta de Freguesia de Aljustrel.
- [http://www.ifaljustrel.pt/index.php?option=com\\_content&view=article&id=50:minas&catid=30:historia&Itemid=54](http://www.ifaljustrel.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=50:minas&catid=30:historia&Itemid=54). Aljustrel (consultado em 31 maio 2016)
- Coutinho, H. D., 2007. Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização
- Cunningham, S. D.; Berti, W.R.; Huang, J.W., 1995. Remediation of Contaminated Soils and Sludges by Green Plants. In: Bioremediation of Inorganics. (Hinchey, R.E., Means, J.L., and Burris, D.R., Eds.)
- Cunningham, S. D.; Anderson, T. A.; Schwab, A. P., 1996. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. Advances in Agronomy, New York, v. 56, p. 55-114
- Decreto-Lei n.º 236/1998, de 1 de agosto, 1998. Diário da República n.º 176, 1ª Série - A. Ministério do Ambiente. Lisboa. Portugal
- Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, 2009. Diário da República n.º 192, 1ª Série. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Lisboa. Portugal
- Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho. Diário da República, n.º 116, 1ª Série. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Lisboa. Portugal
- Decreto-Lei n.º 47/2014, de 24 de março, 2014. Diário da República n.º 58, 1ª Série. Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia. Lisboa. Portugal
- Fernández-Caliani, J.; Barba-Brioso, C.; González, I., 2009. Heavy Metal Pollution in Soils Around the Abandoned Mine Sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain), Water Air Soil Pollut
- Ferrão, P.; Lorena, A.; Diogo, I., 2014, Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2014-2020. Instituto Superior Técnico (IST) e Agência Portuguesa do Ambiente (APA)



- Ferreira, M. I. 2004. Atlas Geoquímico dos Solos de Portugal Continental. Tese de Doutoramento. Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências. Aveiro. Portugal
- Gonçalves, M., 2005. Gestão de Resíduos Orgânicos, SPI – Sociedade Portuguesa de Inovação Consultadoria Empresarial e Fomento da Inovação, S.A. Porto. Portugal
- INIA, 2000. Manual de fertilização das culturas. INIA – Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva. Lisboa. Portugal
- IPMA, Instituto Português do Mar e da Atmosfera. <https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/1981-2010/002/> (Precipitação, consultado em 1 junho 2016)
- IPMA, Instituto Português do Mar e da Atmosfera. <https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/1981-2010/002/> (Temperatura, consultado em 1 junho 2016)
- IPMA, Instituto Português do Mar e da Atmosfera. <https://www.ipma.pt/pt/oclima/monitorizacao/index.jsp?selTipo=m&selVar=su&selAno=-1> (Insolação, consultado em 1 junho 2016)
- Ippolito, J.A.; Barbarick, K.A.; Elliot, H.A., 2011. Drinking water treatment residuals: a review of recent uses. Journal of Environmental Quality. 40, p. 1-12
- Istituto di Biologia Agroambientale e Florestale. <http://www.ibaf.cnr.it/phytoremediation/agrostis-tenuis-cu-zn-pb-arsenic.pdf>, (consultado em 3 de junho de 2016)
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. 3<sup>rd</sup> edition. Boca Raton (FL), CRC Press
- Kidd, P.; Barceló, J.; Bernal, M.P.; Navari-Izzo, F.; Poschenrieder, C.; Shilev, S.; Clement, R.; Monterroso, C., 2009. Trace element behavior at the root-soil interface: Implications in phytoremediation. Environ Exp Bot 67:243-259
- Lindino, C.; Tomczak, A., 2011. Fitorremediação de solos utilizando *Crotalaria spectabilis* para remoção de cádmio e chumbo. Scientia Agraria Paranaensis. Volume 11, n.º 4, p. 25-32
- Marinheiro, L., 2015. Encerramento e pós-encerramento de uma mina – preocupações ambientais. Ordem dos Engenheiros. Lisboa. Portugal
- Marques, F.; Souza, R.; Souza, J., 2014. Caracterização de vertissolos da ilha de Fernando Noronha, Pernambuco. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 38:1051-1065
- Mateus, A., 2008. Solo: a pele da Terra. Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Lisboa, p. 45. <http://geologia.fc.ul.pt/documents/163.pdf> (consultado em 30 de maio de 2016)

- Matos, J. X.; Martins, L., 2006. Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspetivas futuras. IGME, Bol. Geol. Min. Espanha, v. 117, nº2, p. 289-304
- Matos, J.X.; Martins, L., 2006a. Iberian Pyrite Belt Mining Region – Regional Study of the Portuguese Sector, Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Departamento de Prospeção de Minérios Metálicos, p. 34
- Matos, J.X.; Martins, L.P.; Martins, A.; Pedro, C.; Franco, A. (2008b) – O chapéu de ferro de Algaes, proposta de um Jardim Geológico para a mina de Aljustrel, Faixa Piritosa Ibérica, Portugal. V Congresso Internacional SEDPGYM Minería y Metalurgia Históricas SW Europeo, León, Spain, p. 66
- Matos, J.; Pereira, Z.; Oliveira, J.T. 2011. Iberian Pyrite Belt Geosites – valorisation of the geodiversity base in the Geological parks model
- Mejía, P.; Andreoli, F.; Andreoli, C.; Serrat, B., 2014. Metodologia para a seleção de técnica de fitorremediação em áreas contaminadas. Revista Brasileira de Ciências Ambientais. n.º 31
- National Research Council. 2005. Mineral Tolerance of Animals. 2<sup>nd</sup> revised edition. National Academic Press. Washington (DC). Estados Unidos da América
- Nieto, J.; Sarmiento, A.; Olías, M. 2006. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary, Science Direct
- Oliveira *et al.*, 1998. Principais alinhamentos vulcânicos a norte da Falha de Grândola, sob formações da Bacia Terciária do Sado e sua potencialidade mineira no contexto da Faixa Piritosa Ibérica. V CN Geologia, IGM T84 F2, p. F15:18
- Oliveira *et al.*, 2002. Diagnóstico Ambiental das Principais Áreas Mineiras Degradadas do País. Separata do Vol. 39, n.º 2 do “Boletim de Minas”. Publicação do Instituto Geológico e Mineiro. Lisboa. Portugal
- Oliveira *et al.*, 2006. O Complexo Vulcano-Sedimentar da Faixa Piritosa: estratigrafia, vulcanismo, mineralizações associadas e evolução tectonoestratigráfica no contexto da Zona Sul Portuguesa. VII CN Geologia, Universidade de Évora, Portugal, p. 207-244
- Oliveira, L.; Fontes, M.; Ribeiro, M., 2009. Morfologia e classificação de luvisolos e planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semiárido do nordeste brasileiro. Revista Brasileira de Ciência do Solo 33:1333-1345. Secção V - Génese, Morfologia e Classificação do Solo
- Pereira; F., 2006. Tese de Mestrado sobre Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro. Aveiro. Portugal

- Pilon-Smits, E., 2005. Phytoremediation. Annual Reviews on Plant Biology
- Projeto de Decreto-Lei, 2015. [http://participa.pt/consulta.jsp?loadP=820/1\\_Projeto\\_Decreto-Lei%20Solos%20Contaminados%20\(3\).pdf](http://participa.pt/consulta.jsp?loadP=820/1_Projeto_Decreto-Lei%20Solos%20Contaminados%20(3).pdf) (consultado em 07 de julho 2016)
- Quelhas dos Santos, J., 1996. Fertilização - Fundamentos da utilização dos adubos e corretivos. 2ª Edição. Publicações Europa América. Mem Martins. Portugal
- Robson, A., 2013. Copper Phytoextraction and Phytostabilization by *Brachiaria decumbens* Stapf. in Vineyard Soils and a Copper Mining Waste, Open Journal of Soil Science
- Salt, D. E.; Blaylock, M.; Kumar, N. P. B. A.; Dushenkov, V.; Ensley, B. D.; Chet, I.; Raskin, I., 1995. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. Biotechnology
- Salvador, J.; Carvalho, T.; Lucchesi, L., 2011. Relações cálcio e magnésio presentes no solo e teores foliares de macronutrientes. Revista Académica de Ciências Agrárias e Ambientais. v. 9, n. 1, p. 27-32. Curitiba. Brasil
- Sánchez, J. 2008. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: an overview with special emphasis on generation mechanisms, aqueous composition and associated mineral phases, revista da sociedade espanhola de mineralogia
- Santos, E., 2011. Contribuição de *cistus ladanifer* L. e *cistus Salviifolius* L. na recuperação de áreas mineiras da faixa piritosa ibérica, Revista de Ciências Agrárias.
- Santos, J.; Santos, L.; Souza, V., 2013. Caracterização física e química de um planossolo localizado num semiárido baiano. Enciclopédia Biosfera
- Schwitzguébel, J.-P.; Kumpiene, J.; Comino, E. e Vanek, T., 2009. From green to clean: a promising and sustainable approach towards environmental remediation and human health for the 21<sup>st</sup> century. Agrochimica
- Silva, J., 2012. Prospeção de plantas fitorremediadoras de solos contaminados com metais pesados – Tese de Mestrado, Universidade Federal do Amazonas. Manaus. Brasil. p.29:32
- Simões, J., Barroso, S., Roque, M., 2008. Plano de Ordenamento da Albufeira do Roxo – Relatório Síntese. Lisboa. Centro de Estudos e Desenvolvimento Regional e Urbano (CEDRU) e Estudos e Auditorias de Impactos Ambiental (AIA). p.11:13
- SNIRH, Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos. <http://snirh.pt/index.php?idMain=2&idItem=4> (Vento, consultado em 1 junho 2016)
- SNIRH, Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos. <http://snirh.pt/index.php?idMain=2&idItem=4> (Humidade relativa do ar, consultado em 1 junho 2016)

- Wild, A., 1993. Soil and Environment: An Introduction. Cambridge University Press. Cambridge. Reino Unido
- Vassilev, A.; Schwitzguébel, J.P.; Thewys, T.; van der Lelie, D.; Vangronsveld, J., 2004. The use of plants for remediation of metal-contaminated soils. The Scientific World Journal
- Vimagua. <http://www.vimagua.pt/s/48> (consultado em 3 de junho de 2016)